ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

157. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Wolfgang Ostwald, Über Phasen-Grenzflächen, Phasen-Grenzlinien und Phasen-Grenzpunkte. (Eingegangen am 4. 11. 31.)

A. N. Kappanna, Die Kinetik der Zersetzung von Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen. (Eingegangen am 4. 11. 31.)

L. Tronstad, Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität der Metalle. I. Eisen und Stahl. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 11. 31.)

B. P. Nicolsky und *V. J. Paramonowa*, Potentiometrische Titration der Aluminiumsalze und kolloid-chemische Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 10. 31.)

N. A. Puschin und *P. G. Matavulj*, Der Brechungsindex flüssiger Mischungen. I. Binäre Systeme mit Piperidin als Komponente. (Eingegangen am 16. 11. 31.)

K. v. Auwers, Zur Frage nach den Refraktionsäquivalenten des Fluors. (Eingegangen am 17. 11. 31.)

Karl Fredenhagen, Das Problem der elektrolytischen Dissoziation. II. Zugleich eine Entgegnung auf die Erwiderung der Herren Hammerschmid und Lange. (Eingegangen am 15. 11. 31.)

E. Berl, K. Andress, W. Herbert und *L. Reinhardt*, Über die Natur der aktiven Kohlen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 11. 31.)

Über die Kinetik der Koagulation an Grenzflächen.

Von

H. Freundlich und R. v. Recklinghausen.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 31.)

Die mechanische Koagulation des *CuO*-Sols erweist sich als eine Koagulation an der Grenzfläche flüssig—gasförmig: Sie tritt nicht ein, wenn man rührt, ohne die Oberfläche zu erneuern. Es wurde ferner die Koagulation dieses Sols an den Grenzflächen gegen andere Flüssigkeiten (α-Bromnaphthalin, Quecksilber) verfolgt. Dabei wurde die Bildung beständiger Emulsionen, namentlich solcher von Quecksilber, beobachtet.

I. Koagulation an der Grenzfläche flüssig—gasförmig.

1. Die Rührkoagulation in einem oberflächenfreien Rührgefäss.

Bei einigen elektrolytarmen hydrophoben Solen, wie denen des Kupferoxyds und des Goethits ist als mechanische Koagulation die Erscheinung beschrieben worden, dass die Sole durch blosses Rühren geflockt werden können; die dabei gefundenen Regelmässigkeiten waren von den bei der Elektrolytkoagulation geltenden recht verschieden[1]). Nach D. Deutsch[2]) und Freundlich und Loebmann[3]) ist diese mechanische Koagulation nichts anderes, als eine Koagulation an der Grenzfläche flüssig—gasförmig. Man verfolgt also im Grunde den zeitlichen Verlauf eines Vorgangs, der schon durch die Versuche von Winkelblech[4]), Jordis[5]), Zsigmondy[6]) u. a. bekannt war. Sie

[1]) Freundlich und Basu, Z. physikal. Ch. **115**, 203. 1925. Freundlich und Kroch, Z. physikal. Ch. **124**, 155. 1926. Freundlich und Loebmann, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 368. 1928. Kollch. Beih. **28**, 391. 1929. [2]) D. Deutsch, Z. physikal. Ch. **136**, 353. 1928. [3]) Freundlich und Loebmann, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 368. 1928. Wesentlich im Einklang mit diesen Ursachen und den aus ihnen gezogenen Folgerungen ist eine Arbeit von W. M. Starck (J. Am. chem. Soc. **52**, 2730. 1930). Er koagulierte elektrolytarme Eisenoxydsole, indem er Gasblasen durchperlen liess. Einige Punkte, namentlich das Fehlen eines Einflusses der Blasengrösse und ein Maximum der Koagulation bei wachsender Durchperlgeschwindigkeit, sind noch schwer zu erklären. [4]) Winkelblech, Z. angew. Ch. **19**, 1953. 1906. [5]) Jordis, Z. Elektrochem. **13**, 540. 1907. [6]) Zsigmondy, Z. Elektrochem. **22**, 202. 1916. Z. anorg. Ch. **96**, 265. 1916.

hatten z. B. beim Schütteln von Goldsolen unter geeigneten Bedingungen eine Koagulation beobachtet. Nun fehlte noch folgender einfacher Versuch, der diese Auffassung gut bestätigen würde: Ist für die mechanische Koagulation die Entstehung von frischer Grenzfläche flüssig—gasförmig entscheidend, so sollte keine derartige Koagulation eintreten, wenn man ein solches Sol heftig rührt, ohne die Grösse dieser Grenzfläche zu verändern. Versuche dieser Art sind es, deren Ergebnis es zunächst zu erörtern gilt.

Zu allen in der nachstehenden Arbeit beschriebenen Messungen diente ein *CuO*-Sol, und zwar 4 Liter, die nach dem Verfahren von Freundlich und Kroch bereitet waren. Es wurde in Ansätzen von 300 cm³ unter Kühlung hergestellt und diese nach mehrtägigem Sedimentieren zusammengegossen. Als günstigste Stromstärke für die Bereitung erwiesen sich 4 bis 5 Amp. (bei 120 Volt). Bei höheren Stromstärken setzte das Sol schon während der Herstellung einen dicken, schwarzen Bodensatz ab. Das Sol ist als ein A-Sol nach Freundlich und Kroch anzusprechen. Es hatte eine rein braune Durchsichtsfarbe und keine merkliche Aufsichtsfarbe. Die spezifische Leitfähigkeit betrug sofort nach der Bereitung etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Siemens $\left(\frac{1}{\text{Ohm}}\right)$. Nach einjährigem Stehen in einer paraffinierten Flasche etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Siemens. Der Gehalt des Sols war 252 mg *Cu* im Liter. Sein p_H etwa 6·6.

Die Bestimmung des Kupfergehalts geschah nach einer Angabe von Söllner und Breindl[1]) folgendermassen: Je 3 cm³ des Sols wurden in einem Porzellanschälchen in der Kälte mit einem Überschuss von $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4 (bei den Versuchen mit verdünnten Solen 2 cm³) versetzt und nach einer Wartezeit von etwa 3 Minuten der Überschuss an Säure mit $^1/_{100}$ norm. $NaOH$, ohne mit destilliertem Wasser zu spülen, gegen Methylrot zurücktitriert. Es wurden auch Versuche mit Indicatoren gemacht, deren Umschlagspunkt dem Neutralpunkt näherlag, doch störte dann regelmässig die Kohlensäure der Luft. Auch Versuche, in kleinen Erlenmeyer-Kolben unter Nachspülen mit destilliertem Wasser zu titrieren, führten zu keinen guten Ergebnissen. Die Fehlergrenze beträgt bei den gewählten Verfahren etwa $\pm$ 2 mg *Cu* im Liter. Es wurde im Licht einer Osram-Tageslichtlampe titriert, und es erwies sich als notwendig, jeweils eine Reihe von Nulltitrationen auszuführen, ehe man die eigentliche Analyse vornahm. Die Farbe schlug nämlich von kanariengelb bei einem p_H von etwa 6·2 durch die Kohlensäure der Luft in orange zurück, und es wurde auf den Punkt titriert, bei dem ein Zurückschlagen gerade nicht mehr eintrat.

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung der Rührkoagulation ist das Abtrennen des koagulierten Anteils von dem nichtkoagulierten. Es wird ja der Verlauf des Vorgangs in der Weise verfolgt, dass man von Zeit zu Zeit Proben entnimmt, in diesen die beiden Anteile trennt und dann den Gehalt an Nichtkoaguliertem bestimmt. In den früher

[1]) Söllner und Breindl, noch unveröffentlichte Versuche.

angestellten Untersuchungen geschah diese Trennung durch blosses Zentrifugieren. Wie später noch näher ausgeführt werden soll, gewannen wir den Eindruck, dass die auszentrifugierte Menge nicht unabhängig von der Zeit ist, die zwischen Probenahme und Beginn des Zentrifugierens lag, und dass es deshalb zweckmässiger sei, die aus dem gerührten Sol von Zeit zu Zeit entnommenen Proben in Glasröhrchen 1 bis 2 Tage lang ruhig sich selbst zu überlassen, sie also vorzusedimentieren, und sie erst dann 10 Minuten lang mit einer Rührgeschwindigkeit von meist 3000 Umdrehungen in der Minute zu zentrifugieren. Auf die Vorteile dieses Verfahrens sei später eingegangen.

Es galt nun, ein Verfahren zu finden, das gestattete, das Sol zu rühren, ohne dass seine Oberfläche dabei verändert wurde. Der einfachste Weg wäre der gewesen, in einem Gefäss zu rühren, das einen engen Hals gehabt hätte und während der ganzen Versuchsdauer vollständig mit Flüssigkeit gefüllt gewesen wäre. Ein derartiges Gefäss hätte jedoch während des Versuchs keine Probenahme gestattet, man hätte für jeden Punkt einer Koagulationsgeschwindigkeitskurve einen eigenen Rührversuch ansetzen müssen.

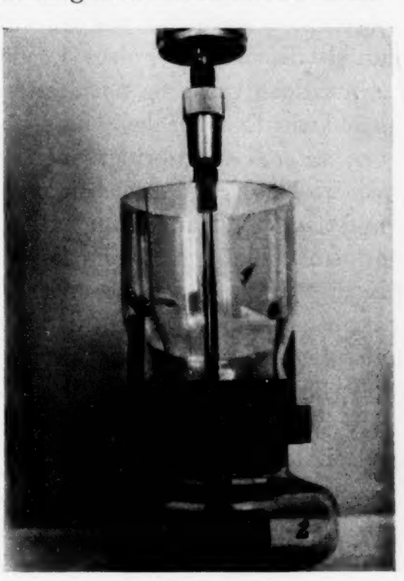


Fig. 1.

Folgende Anordnung erschien zweckmässiger: Es wurde ein Rührgefäss konstruiert aus zwei Teilen, die ineinandergeschliffen waren (siehe Fig. 1). Der untere Teil war ein zylindrischer oder auch ausgebauchter Becher (2) mit breitem Schliffrand. Der Boden des oberen Teils (1) war mehrfach durchbohrt. Die ungefähr 10 mm weite Bohrung in der Mitte diente dazu, den Rührerstiel durchzuführen. Der Vierflügelrührer (3) selbst befand sich im unteren Gefäss. Im Boden des oberen waren an der Peripherie noch zwei ganz enge Bohrlöcher angebracht (in Fig. 1 durch die Pfeile angedeutet), durch die das Sol aus dem unteren Teil in den oberen zirkulieren konnte. Diese Zirkulation bildet die Grundlage des ganzen Verfahrens. Dass wir sie würden erzielen können, folgerten wir aus dem Verhalten der Strömung

in einem gewöhnlichen offenen Rührgefäss; denn dort verläuft die Strömung so, dass die vom Rührer erfasste Flüssigkeit von diesem gegen die Gefässwand geschleudert wird, an dieser teilweise hinaufgleitet und dann an der Oberfläche zur Mitte zurück herabströmt. Hiermit ist der Strömungsvorgang in einem solchen Rührgefäss sicher nur sehr ungenau beschrieben, es wird aber das Wesentlichste damit aufgezeigt. Teilt man nämlich das Rührgefäss (wie es in unserem Falle durch den Boden des oberen Teils geschieht) und bringt man an dieser Scheidewand einerseits peripherisch, andererseits zentral Löcher an, so entsteht beim Rühren im unteren Gefäss eine lebhafte Strömung, durch die peripherischen Löcher von unten nach oben, durch das Zentralloch von oben nach unten. Man kann diese Strömung dadurch leicht sichtbar machen, dass man Kohlepulver vor dem Rühren in das untere Gefäss bringt. Beim Rühren spritzt dann ein feiner Strahl von Kohleteilchen durch die peripherischen Löcher in das obere Gefäss und nach wenigen Sekunden sind beide Teile gleichmässig mit einem grauen Nebel erfüllt. Es kann also angenommen werden, dass die Konzentration oben und unten gleich ist, und man darf unbedenklich Proben zur Bestimmung der Konzentration in der gesamten Lösung aus dem oberen Gefäss entnehmen. Bei dieser Anordnung wird die Oberfläche der gesamten Flüssigkeit im oberen Gefäss nur ganz leicht bewegt und bildet kein Paraboloid wie im offenen Rührgefäss. Im folgenden wird ein Gefäss, wie es Fig. 1 darstellt, als oberflächenfreies Rührgefäss bezeichnet. Die Flüssigkeit hat in ihm natürlich auch eine Grenzfläche flüssig—gasförmig; diese wird aber nicht bewegt, und das ändert die Wirkung des Rührens grundlegend.

Gegenüber den Versuchsanordnungen von Freundlich und Kroch bzw. Loebmann war ausser dem Rührgefäss bei diesen Versuchen wie bei solchen im offenen Rührgefäss der Rührer selbst verändert. Die Achse des Rührers, der wie bei den Vorarbeiten mit einem nach Barkhausen geschalteten Gleichstrommotor betrieben wurde, lief in zwei Kugellagern; sie war aus Stahl und hohl. In ihr wurde mit zwei konzentrischen Schrauben ein stählerner Stab festgehalten. Dieser Stab war am unteren Ende dünner abgedreht, und auf diesem verdünnten Stück sass erst mit einem genau passenden Glasstück als Achse der Vierflügelrührer. Die Exzentrizität des Rührers war so auf nur etwa 0·7 mm herabgedrückt. Es erwies sich als notwendig, die Kugellager anzubringen, da sonst bei den zum Teil recht langen Rührversuchen eine Konstanz der Rührgeschwindigkeit nicht zu erzielen war.

Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle 1 und 2 und in den Fig. 2 und 3. Die Rührdauer t ist in Stunden angegeben, der Gehalt der Lösung c in Milligramm Cu im Liter.

Tabelle 1. **Rührkoagulation im oberflächenfreien und im offenen Rührgefäss.** A = oberflächenfreies Rührgefäss. B = offenes Rührgefäss. Rührgeschwindigkeit 700 Umdr./min. Zimmertemperatur.

t in Stunden	c (mg Cu/Liter) im Versuch A	B
0	120	116
3	117	—
5	—	112
13	118	—
18·5	115	—
22	—	75
29	—	65
35·2	118	—
36	—	57
43	—	49
50	—	43
57	—	35
59	—	33

Tabelle 2. **Rührkoagulation im oberflächenfreien Rührgefäss.** A = ohne Luftblase. B = mit Luftblase bis zum Punkt bei $t = 10$. Rührgeschwindigkeit 1000 Umdr./min. Zimmertemperatur.

t in Stunden	c (mg Cu/Liter) im Versuch A	B
0	113	110
2	115	92
4	118	85
6	117	70
8	115	—
10	117	47
12	118	50
14	116	—
14·5	—	49
16	118	—
17	—	47
18	119	—
20	124	—
21	—	47
22	113	45
24	111	47
26	116	—
28	—	47

In Tabelle 1 und Fig. 2 steht unter A der Versuch im oberflächenfreien Rührgefäss[1]). Der Gehalt an CuO hat nicht abgenommen. Unter B

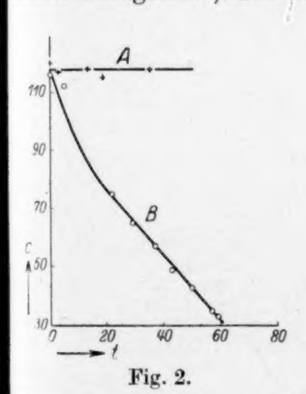


Fig. 2.

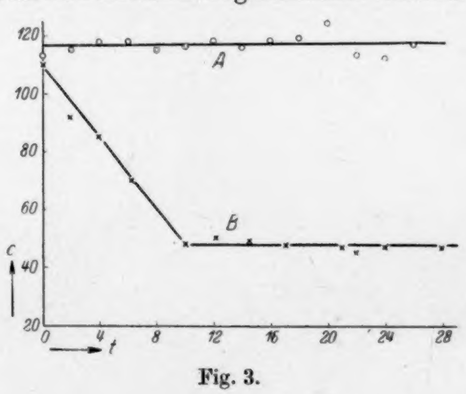


Fig. 3.

[1]) Dieses Rührgefäss hatte einen zylindrischen Unterteil von 60 mm Weite; die Rührflügel hatten einen Durchmesser von 28 mm. Das offene Rührgefäss hatte die gleichen Masse.

hat man zum Vergleich einen Versuch in einem offenen Rührgefäss auch bei 700 Umdr./min. Wir haben den regelrechten, nahezu geradlinigen Abfall, der für die „mechanische Koagulation" kennzeichnend ist. Die Versuche der Tabelle 2 und Fig. 3 wurden in einem etwas anders gebauten oberflächenfreien Rührgefäss[1]) angestellt. Versuch A zeigt wieder keine Abnahme des *Cu*-Gehalts. Bemerkenswert verlief der Versuch B in Tabelle 2 bzw. Fig. 3. Hier war irrtümlicherweise beim Füllen eine Luftblase im unteren Gefäss zurückgeblieben, die zunächst eine regelrechte Rührkoagulation verursachte. Nach 10 Stunden Rührdauer wurde die Blase entfernt und sofort hörte jede weitere Koagulation auf.

Durch die eben beschriebenen Versuche dürfte die Hypothese von D. Deutsch und Freundlich und Loebmann eindeutig bewiesen sein. Damit entfällt die ursprüngliche Hypothese von Freundlich und Kroch, sowie auch der Erklärungsversuch der Krochschen Ergebnisse, den Wo. Ostwald[2]) gegeben hat.

2. Die Trennung von koaguliertem und nichtkoaguliertem Anteil.

Wie schon erwähnt, begegnet man bei diesen Versuchen ausgesprochen der Schwierigkeit, dass sich das Koagulierte vom Nichtkoagulierten schlecht trennen lässt. Früher suchte man dies mit Hilfe der Zentrifuge zu erreichen, indem man annahm, dass bei geeignet wirksamem Zentrifugieren die ursprünglichen Teilchen suspendiert blieben, während die gröberen koagulierten ausgeschleudert würden. Freilich wurde nicht verkannt, dass diese Annahme nur bedingt richtig ist, und dass man mit Störungen zu rechnen hat. Diese Bedenken wurden durch unsere Versuche noch sehr verstärkt. Einmal leuchtete von vornherein ein, dass die durch die Koagulation entstandenen Sekundärteilchen sehr verschiedene Grösse haben können: Solche, die sehr viel Primärteilchen enthalten und die deshalb glatt in kurzer Zeit ausgeschleudert werden; daneben aber auch ein merklicher Anteil kleiner Sekundärteilchen, die sich auch in langen Zeiten nicht auszentrifugieren lassen[3]). Es ist deshalb an sich verständlich, dass es einigermassen willkürlich ist, wenn man durch Zentrifugieren mit bestimmter Geschwindigkeit und Dauer Koaguliertes von Unkoaguliertem trennen will. Wir gewannen weiter den Eindruck, als ob bei starkem Zentrifugieren auch ein Sol, das man nicht zum Teil durch Rühren koaguliert hatte, an Gehalt abnahm. Bei diesen Versuchen wurden die Proben von

---

[1]) Bei diesem war der untere Teil ausgebaucht und der Rührer hatte dieselben Masse wie bei Freundlich und Kroch, nämlich einen Durchmesser von 48 mm und eine Rührflügelhöhe von 13 mm. [2]) Wo. Ostwald, Koll. Z. **41**, 71. 1927. [3]) Bei der Koagulation von $BaSO_4$-Suspensionen durch Elektrolyte ist auffallend, dass die koagulierten Teilchen bei einer gegebenen Koagulationskonzentration zu einem sehr erheblichen Betrag eine bestimmte mittlere Grösse haben (siehe Odén, Koll. Z. **26**, 160. 1920. Ark. Kem. Min. **7**, Nr. 26. 1920). Ob man freilich das gleiche für die Rührkoagulation annehmen darf, ist fraglich.

CuO-Sol 40 bis 50 Minuten lang mit 2000 bzw. 3000 Umdr./min zentrifugiert. In den ersten 10 Minuten war die Abnahme an Gehalt meist grösser als später. Im weiteren Verlauf vollzog sie sich merklich geradlinig (bei den Versuchen mit 3000 Umdr./min). Diese Abnahme bei weiterem Zentrifugieren war praktisch gleich, mochte man vom ursprünglichen Sol ausgehen, oder von Solen, aus denen grössere Mengen *CuO* durch Rühren auskoaguliert worden waren. Bei kleinerer Zentrifugiergeschwindigkeit (2000 Umdr./min) war die zeitliche Abnahme des Gehalts weniger regelmässig. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob diese Gehaltsabnahme beim Zentrifugieren notwendig im Wesen der Versuche liegt oder ob sie durch Fehlerquellen hervorgerufen wird. Die Zentrifuge lief bei 3000 Umdr./min gut. Die Zentrifugiergläser waren mit Gummistopfen fest verschlossen, so dass auch nicht mit einem Eindringen von Verunreinigungen aus der Luft zu rechnen

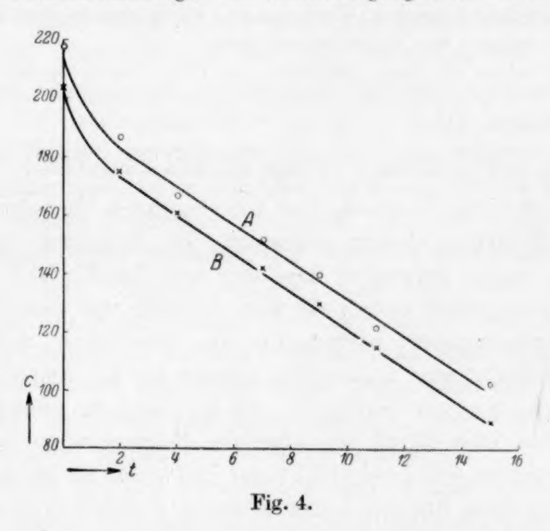


Fig. 4.

war. Nicht ausgeschlossen war ein gewisses Vibrieren der Gläser in den Einsätzen der Zentrifuge.

Die Unsicherheit, die in diesen Zentrifugierversuchen lag, liess es erwünscht erscheinen, den Verlauf der Rührkoagulation auf einem unabhängigen Wege zu verfolgen. Es wurde deshalb versucht, den koagulierten vom nichtkoagulierten Anteil dadurch zu trennen, dass man die gröberen Teilchen sich absetzen liess. Dies wurde in der Weise ausgeführt, dass man die Proben, die man von Zeit zu Zeit aus dem gerührten Sol abnahm, in verschlossenen Gläsern 2 bis 4 Tage lang erschütterungsfrei stehen liess, und dann zur Analyse von oben 3 cm³ abpipettierte. Der fragliche Rührversuch (Kurve *A* in Fig. 4) wurde in einem offenen Rührgefäss nach Kroch mit 800 Umdr./min bei Zimmertemperatur angestellt. Die Abszissen sind wieder Rührdauer *t* in Stunden, die Ordinaten Gehalt *c* in Milligramm *Cu* im Liter. Aus Kurve *A* in Fig. 4 geht hervor, dass auch bei diesem Verfahren die Rührkoagulation ebenso verläuft, wie sie sonst gefunden wurde: Man hat eine merklich geradlinige Abnahme der *Cu*-Konzentration. Um zu prüfen, welchen Einfluss

neben der Sedimentation das Zentrifugieren ausüben würde, wurde in einer weiteren Versuchsreihe die Probe nach dem Sedimentieren noch zentrifugiert (mit 3000 Umdr./min). Kurve *B* in Fig. 4 lehrt, dass der Verlauf völlig dem der Kurve *A* entspricht, nur dass die Gehalte durchweg um den gleichen Betrag niedriger sind. Es wird also immer noch ein gleicher kleiner Anteil an *Cu* durch das Zentrifugieren entfernt.

Wie schon erwähnt, erscheint es zweckmässig, bei der Trennung von koaguliertem und nichtkoaguliertem Anteil Sedimentieren und Zentrifugieren zu vereinen. Beim Vorsedimentieren wird ein erheblicher Anteil von gröberen Teilchen entfernt und man vermeidet dadurch, dass beim Zentrifugieren durch orthokinetische Koagulation[1]) zuviel nichtkoagulierte Teilchen durch die koagulierten mitgerissen werden. Eine solche, durch orthokinetische Koagulation hervorgerufene Abnahme des Gehalts liess sich vielfach bemerken, wenn man eine Probe einmal sofort zentrifugierte, im Vorversuch dagegen erst sedimentieren liess.

Jedenfalls zeigen die oben erwähnten Versuche, dass trotz der Unsicherheit der benutzten Verfahren über den charakteristischen Verlauf der Rührkoagulation kein Zweifel bestehen kann.

3. Der geradlinige Verlauf der Rührkoagulation.

Es wurden einige Versuche und Überlegungen über den zeitlichen Verlauf der Rührkoagulation angestellt. Im Einklang mit früheren Beobachtern wurde gefunden, dass der zeitliche Verlauf der Rührkoagulation weitgehend geradlinig war. Freilich war diese Gerade oft gegen den Anfangspunkt nach unten hin verschoben, d. h. die Abnahme des Gehalts war anfänglich grösser als im weiteren Verlauf (siehe z. B. die Kurven in Fig. 4). Es ist möglich, vielleicht wahrscheinlich, dass dies durch irgendwelche Fehlerquellen bedingt ist. Als solche kommen wohl zwei in Frage: Entweder ist im Ausgangssol von der Herstellung her ein Anteil gröberer Teilchen vorhanden, die anfangs ausgeschleudert werden, oder solche gröberen Teilchen sind infolge einer Koagulation durch einen Fremdelektrolyten entstanden, der zufällig in das empfindliche Sol gelangt ist.

Bekanntlich ist der geradlinige Verlauf schwer zu erklären. Freundlich und Loebmann hielten folgende Deutung für möglich: Die absolute Grösse der Oberfläche im offenen Rührgefäss nehme während des Versuchs dem Volumen der gerührten Flüssigkeit proportional ab. Dies trifft wohl angenähert zu, wenn die Flüssigkeit beim Rühren einen Hohlzylinder bildet, dessen innere Fläche die Grenzfläche flüssig—gasförmig darstellt. Nimmt man an, dass je Oberflächeneinheit[2]) immer die gleiche Menge *CuO* koaguliert wird, so

[1]) Siehe Wiegner bei Tuorila, Kollch. Beih. **24**, 1, 27. 1927. [2]) Man müsste richtiger sagen: Einheit der aktiven Oberfläche. Unter aktiver Ober-

würde auch die koagulierte Menge proportional dieser Oberflächengrösse im Verlauf des Versuchs sinken. Es nimmt aber nicht nur die koagulierte Menge ab, sondern auch die Gesamtmenge an Primärteilchen im Sol. Im ganzen könnte daher die Abnahme des Gehalts in der Zeiteinheit praktisch konstant sein.

Es ist aber unwahrscheinlich, dass bei den Rührbedingungen, wie sie Kroch und Loebmann angewandt haben, diese Voraussetzungen erfüllt sind. Um diese Möglichkeit ganz auszuschliessen, wurden die Ausmasse des offenen Rührgefässes so abgeändert, dass die erwähnte Annahme sicher nicht erfüllt sein konnte: Die Oberfläche wurde während des Versuchs durch Änderung des Volumens nicht kleiner, sondern eher grösser. Dies war z. B. der Fall, wenn man mit einem Rührer von 28 mm Durchmesser in einem zylindrischen Gefäss von 60 mm Weite bei 700 Umdr./min und Solmengen von 100 bis 200 cm³ rührte. Das beim Rühren entstehende Oberflächenparaboloid wurde unter diesen Bedingungen, wenn sich Oberfläche und Rührer stärker näherten, eher grösser als kleiner. Trotzdem blieb bei Versuchsreihen, die man in dieser Weise vornahm, der praktisch geradlinige Verlauf der Rührkoagulation erhalten, während man umgekehrt einen zur Abszissenachse konkaven Verlauf der Kurve hätte erwarten sollen. Bei der grösser bleibenden aktiven Oberfläche hat man eine grössere Abnahme des Gehalts und diese hätte, wenn man die Abnahme des Gehalts an Primärteilchen berücksichtigt, anfänglich einen langsameren Verlauf bedingen müssen als später.

Man muss also den geradlinigen Verlauf anders erklären. Wahrscheinlich macht sich dabei der Umstand geltend, dass alle Teilchen — die Primärteilchen, wie die koagulierten — an der Oberfläche adsorbiert werden, die gröberen vielleicht sogar stärker als die Primärteilchen. — Man denke an die Erfahrungen von Zsigmondy[1]) an Goldsolen und von Freundlich und Loebmann an Goethitsolen, nach denen gerade die kleinen Teilchen nicht durch Schütteln koaguliert werden. — Es könnte dann sehr wohl das Verhältnis

$$\frac{\text{Grösse der aktiven Oberfläche}}{\text{Zahl der Primärteilchen}}$$

während des Vorgangs veränderlich sein und der geradlinige Verlauf

---

fläche wäre dann eine Grösse verstanden, die einmal von der absoluten Grösse der Oberfläche abhängt; dann aber noch von einem Faktor, in dem die Erneuerung der Oberfläche durch die beim Rühren entstehende Strömung eingeht.

[1]) Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 36. 1898.

käme als ein Ausgleich einer Reihe von sich gegenseitig wettmachenden Einflüssen zustande, über die man im einzelnen noch zu wenig unterrichtet ist. Im Einklang mit dieser Auffassung scheint uns zu stehen, dass der geradlinige Verlauf nach unseren Erfahrungen nicht immer streng eingehalten wird, sondern durch Veränderung der Versuchsbedingungen leicht gestört werden kann.

II. Die Koagulation an der Grenzfläche flüssig—flüssig.

Es lag nahe, mit Hilfe des oberflächenfreien Rührgefässes die Koagulation an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten zu verfolgen. Man brauchte dazu nur in das untere Gefäss neben dem Sol eine zweite Flüssigkeit einzubringen, die spezifisch schwerer war als das Sol, und die es chemisch nicht beeinflusste.

Als zwei derartige Flüssigkeiten wurden α-Bromnaphthalin und Quecksilber gewählt.

Zur Prüfung der zweiten Bedingung wurden die beiden Flüssigkeiten mehrfach mit Leitfähigkeitswasser gewaschen, dann längere Zeit mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt bzw. stehengelassen, und dann der Leitfähigkeitskoeffizient des Wassers bestimmt. Das α-Bromnaphthalin erhöhte so die spezifische Leitfähigkeit von etwa $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ auf $2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ Siemens, das Quecksilber auf etwa $5 \cdot 10^{-6}$ (das ist etwa der Wert des Ausgangssols). Ausserdem wurde die Leitfähigkeit der mit den Flüssigkeiten gerührten Sole gemessen. Sie lagen etwa bei $8 \cdot 10^{-6}$, waren also eher niedriger als die der gegen Luft gerührten Sole. Zu diesen Versuchen diente das oberflächenfreie Rührgefäss, dessen unterer Teil eine bauchige Form hatte. Es sollte die schwerere Flüssigkeit durch die Zentrifugalkraft in diese Auswölbung geschleudert werden und dort einen Ring bilden, ohne sich mit dem Sol zu vermischen. Dieser Zweck wurde aber nicht erreicht. Die beiden Flüssigkeiten verteilten sich vielmehr in dem Sol in kleinen Kügelchen und bildeten so eine Oberfläche von unbestimmter Grösse. Die Kügelchen wurden durch die peripherischen Löcher auch in den oberen Raum geschleudert, sanken dort zu Boden und gelangten durch das mittlere Loch wieder in den unteren Raum zurück. Die Art der Bildung der Kügelchen war jedoch bei den beiden Flüssigkeiten verschieden, wie weiter unten beschrieben wird.

1. Versuche mit α-Bromnaphthalin.

Es wurden zwei Versuche angestellt (siehe Fig. 5 und Tabelle 3). Der eine, A, bei 600 Umdr./min im Rührgefäss mit geraden Wänden, der andere, B, bei 1000 Umdr./min im ausgebauchten Rührgefäss. Die beiden Versuche verliefen makroskopisch sehr ähnlich. Das α-Bromnaphthalin verteilte sich im Verlauf ganz kurzer Zeit im Sol. Dabei trat wohl eine Aufhellung des Sols, nicht jedoch eine Trübung oder ein Schlieren auf. Im weiteren Verlauf (bei Kurve B genau nach $2^1/_2$ Stunden) wurde die Probe nach dem Absetzen der zum Teil recht

kleinen α-Bromnaphthalintröpfchen trübe; bei den späteren Proben war dies immer ausgesprochener, sie fingen auch zu schlieren an. Der Rest des Sols vom Versuch B wurde nach Schluss des eigentlichen Koagulationsversuchs in einen Standzylinder gefüllt und sich selbst überlassen. Die α-Bromnaphthalinkügelchen, die sich nicht wieder vereinigten, setzten sich — sie waren makroskopisch noch zu erkennen — in zwei Schichten von Teilchen mit verschiedenem Durchmesser zu Boden. Das überstehende Sol sah aus, wie ein mechanisch koaguliertes.

Tabelle 3. Versuche mit α-Bromnaphthalin.
A = Rührgeschwindigkeit 600 Umdr./min; 20 cm³ α-Bromnaphthalin.
B = Rührgeschwindigkeit 1000 Umdr./min; 18·5 cm³ α-Bromnaphthalin.
Zimmertemperatur.

t in Stunden	c (mg Cu/Liter) im Versuch A	B
0	116	115
0·5	—	58
1	93	43
1·5	—	39
2	84	—
2·5	—	36
4	—	34
6	—	36
8	61	—
9	—	28
12	—	27
16	—	24
18	52	—
25·5	—	18

Diese Versuchsergebnisse lassen sich folgendermassen erklären: Während des zu Anfang erfolgenden steilen Abfalls der CuO-Konzentration zerteilt sich das α-Bromnaphthalin und die einzelnen Kügelchen adsorbieren an ihrer Oberfläche (die innere Belegung der Doppelschicht der Grenzfläche ist negativ geladen) die positiv geladenen CuO-Teilchen. Im zweiten Ast der Kurven tritt dann eine „Oberflächen-

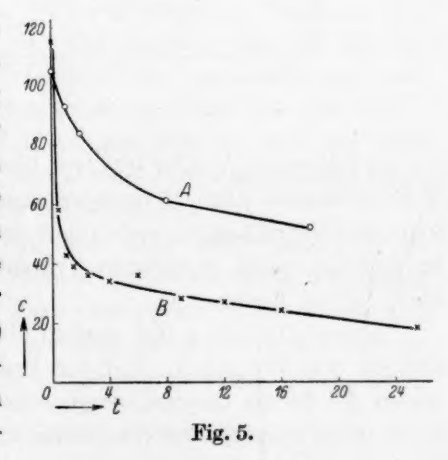


Fig. 5.

koagulation“ ein, d. h. ein Teil der adsorbierten, gerichteten und zusammengelagerten CuO-Teilchen gelangt wieder in die Flüssigkeit zurück und macht so neuen Primärteilchen Platz.

Der Unterschied zwischen den Kurven A und B erklärt sich zwanglos aus der verschiedenen Rührgeschwindigkeit. Bei 600 Umdr./min wird das α-Bromnaphthalin nicht so fein verteilt wie bei 1000 Umdr./min, hat daher auch keine so grosse Gesamtoberfläche und kann nicht so viele CuO-Teilchen adsorbieren. Ausserdem tritt der Vorgang der Zerteilung bei 600 Umdr./min langsamer ein als bei 1000 Umdr./min, wodurch sich der sanftere Übergang des ersten Kurvenastes in den zweiten erklärt.

2. Versuche mit Quecksilber.

Wesentlich anders und weniger durchsichtig verliefen die Versuche mit Quecksilber (Fig. 6). Sie sind alle drei völlig gleichartig mit 1000 Umdr./min angestellt und unterscheiden sich nur durch die Menge des zugesetzten Quecksilbers.

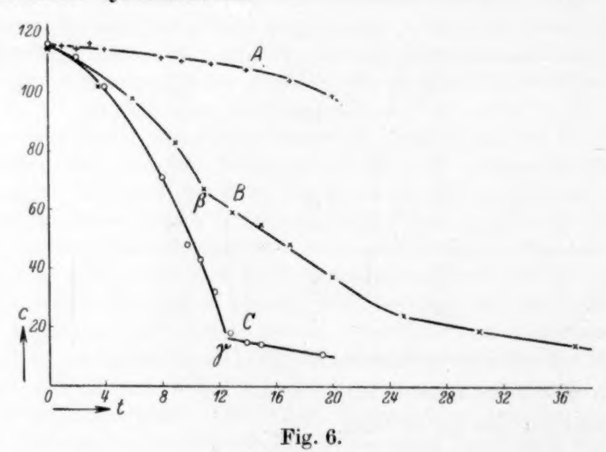


Fig. 6.

Bei Versuch A (53 g Hg) trat überhaupt keine Trübung auf. Der Versuch musste nach 19 Stunden abgebrochen werden, da die Flüssigkeit im oberen Gefäss verbraucht war. Das Quecksilber setzte sich in makroskopisch sichtbaren Tröpfchen, die sich nicht wieder vereinigten, zu Boden.

Versuch B (150 g Hg) verlief bis zum Punkt β bei 11 Stunden ähnlich wie Versuch A. Bei der Probe nach 13 Stunden Rührdauer waren die feinen Quecksilbertröpfchen durch 1tägiges Sedimentieren nicht mehr zum Absitzen zu bringen und das verstärkte sich bei den

späteren Proben so, dass auch in den zentrifugierten Proben die graue Farbe des langsam zum Teil kolloide Dimensionen erreichenden Quecksilbers die braune Farbe des Kupferoxydsols immer mehr verdeckte. Der Bodensatz der zentrifugierten Proben hatte eine bläulich-violette Farbe. Zum Schluss (nach 37 Stunden Rührdauer) war das Sol völlig grau und beim Einfüllen in einen Standzylinder undurchsichtig. Nach einigem Stehen im Standzylinder begannen sich mehrere Schichten zu bilden. Am Boden sass eine schwärzliche Masse, dann folgte durch den grössten Teil der Flüssigkeit eine graue, kaum durchsichtige Schicht mit einem deutlichen Stich ins Violette.

Der obere Rand dieser Schicht wanderte ziemlich gleichförmig mit einer Geschwindigkeit von 14 mm pro Tag nach unten. Aus dieser Grösse und den anderen physikalischen Daten des Sols berechneten wir den Radius der diese Schicht bildenden Teilchen nach der Formel von STOKES

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\varrho_1 - \varrho_2)g}}.$$

Hierin bedeuten: r den Radius der Teilchen, η die Zähigkeit des Sols (gleich der des Wassers gesetzt), u die Fallgeschwindigkeit, ϱ_1 die Dichte des Quecksilbers, ϱ_2 die Dichte des Sols (Wasser) und g die Erdbeschleunigung. Wir fanden so den Radius der Teilchen zu 77·5 $\mu\mu$. Der Wert ist möglicherweise etwas zu niedrig: das spez. Gewicht unserer Teilchen, das im Nenner des Bruches erscheint, ist ja nicht das des reinen Quecksilbers, da die Teilchen auch Kupferoxyd enthalten.

Weiterhin versuchten wir noch aus der Farbe des Sols auf die Teilchengrösse zu schliessen. Wir verwendeten Angaben, die FEICK[1]), fussend auf der Theorie von MIE, gemacht hat. Er gibt für Teilchen von 140 bis 160 $\mu\mu$ Durchmesser eine graublaue bis grauviolette Durchsichtsfarbe an und hat selbst derartige Sole auf chemischem Wege hergestellt. Seine Zahl stimmt mit der von uns nach STOKES berechneten gut überein, wenn man den wahrscheinlichsten Fehler unserer Formel (siehe oben) vernachlässigt.

Die soeben besprochene Schicht war nicht völlig homogen, sie teilte sich vielmehr bei längerem Stehen in mehrere Teile, bei denen von oben nach unten die violette Farbe immer schwächer wurde und mehr und mehr in grau überging. Oberhalb der grauvioletten Schichten bildete sich bei der Sedimentation eine nur wenig trübe, helle,

[1]) FEICK, Ann. Physik 77, 673. 1925. Koll. Z. 37, 257. 1925.

bräunlichviolette Schicht, die wahrscheinlich auch noch Quecksilber enthielt. Das ganze System war über mehrere Wochen beständig. Die Quecksilberteilchen hoben sich, im Ultramikroskop betrachtet, als helle Kugeln gut von den Kupferoxydteilchen ab. Auch der schwärzliche Bodensatz war als solcher beständig, doch flossen die Kügelchen schon bei der geringsten Einwirkung (z. B. Berührung mit dem Finger) zu grösseren Kugeln zusammen.

Der Versuch C (246 g *Hg*) verlief ganz ähnlich wie Versuch B. Auch hier war eine Trübung, die nicht durch Sedimentation zu entfernen war, erst in den Proben bei 14, 15 und $19^1/_3$ Stunden zu erkennen, doch war hier das entsprechende Quecksilber-Kupferoxydsol grobteiliger (es wurde ja auch kürzer gerührt) und hatte keinen derartig ausgeprägten Stich ins Violette. Auch hier war das zum Schluss entstandene System beständig.

Wir haben es hier offenbar mit einem Fall der Bildung einer dreiphasigen Emulsion zu tun, bei der feste Teilchen emulgierend wirken. Solche Emulsionen sind zuerst von S. U. Pickering[1]) untersucht worden. Er verwendete unter anderem Aufschlämmungen von frisch bereiteten Niederschlägen basischer Kupfer- und Eisensalze zur Bereitung von Ölemulsionen in Wasser. Nicht bekannt ist jedoch unseres Wissens die Verwendung von hydrophoben Kolloiden, sozusagen von „hydrophoben Schutzkolloiden“, zur Bereitung von solchen Pickering-Emulsionen[2]).

Man erklärt diese Fähigkeit gewisser fester Stoffe als Emulgatoren wirken zu können, folgendermassen: Es sind Stoffe, die merklich hydrophob sind, sich also an der Grenze wässeriger Phasen anhäufen. Dort können sie leicht feste Hüllen bilden, die das Zusammenfliessen der Tropfen der zweiten Flüssigkeit (des Quecksilbers bzw. Öls) verhindern. Der ausgesprochen hydrophobe Charakter des *CuO*-Sols macht es verständlich, dass die im Sol vorhandenen Teilchen zu einem derartigen Verhalten befähigt sind.

Die *Hg*-haltigen Massen, die sich beim Absetzen dieser *Hg*-Emulsionen bilden, ähneln dem sogenannten Stupp[3]), einem Gebilde, das bei der Quecksilbergewinnung entsteht und bei dem gleichfalls feste Stoffe (*HgS*, $HgSO_4$, Russ, Teer und Flugstaub) das Zusammenfliessen der *Hg*-Tropfen verhindern.

[1]) S. U. Pickering, J. chem. Soc. London **91**, 2001. 1907. Koll. Z. **7**, 11. 1910.
[2]) R. E. Liesegang, Kolloidchemie, 2. Aufl., S. 126. [3]) Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 12. Aufl., S. 776.

So merkwürdig auch der zeitliche Verlauf der Kurven in Fig. 6 zu sein scheint, so lässt er sich mit einiger Wahrscheinlichkeit folgendermassen erklären: Bei den Kurven sind offenbar zwei Äste zu unterscheiden. Als Teilungsmarke ist der Knickpunkt anzusehen, bei dem sich auch das makroskopische Bild des Sols ändert. Kurve A hat nur einen ersten Ast. Im ersten Ast, der zunächst allein besprochen werden soll, geschieht wahrscheinlich wieder dasselbe wie bei den Versuchen mit α-Bromnaphthalin: Das Quecksilber wird zerteilt und die gebildeten Tröpfchen beladen sich mit Kupferoxydteilchen und werden so beständig. Der zur Zeitachse konkave Verlauf erklärt sich daraus, dass das Quecksilber eine höhere Oberflächenspannung hat als das α-Bromnaphthalin und sich deswegen und auch wegen seiner grösseren Schwere langsamer zerteilt. Tatsächlich konnte man auch beobachten, dass das Quecksilber zunächst nur grössere Tropfen bildete, die sich erst langsam feiner verteilten, im Gegensatz zum α-Bromnaphthalin, das sich schon nach vergleichsweise kurzer Zeit weitgehend in dem Zustand befand, in dem es für den Rest des Versuchs verblieb.

Der Verlauf dieses ersten Astes lässt sich auch rechnerisch wiedergeben. Es soll dies mit aller Vorsicht geschehen, da die Zahl der Messungsreihen noch zu gering ist. Man kann aber alle drei Versuche durch eine Formel

$$x = kt^n \tag{1}$$

wiedergeben, in der der Exponent denselben Wert von 1·7 hat, während k von Fall zu Fall verschieden ist, aber sich anscheinend in einfacher Beziehung zur benutzten Quecksilbermenge setzen lässt — t ist wieder die Rührdauer, x die Abnahme des *Cu*-Gehalts des Sols —. Wie weit Formel (1) stimmt, lehrt Tabelle 4.

Tabelle 4. Versuche mit Quecksilber.

A 53 g *Hg*			B 150 g *Hg*			C 246 g *Hg*		
t in Stunden	x beob.	x ber.	t in Stunden	x beob.	x ber.	t in Stunden	x beob.	x ber.
4	1	1·1	(3·75	13	7·2)	2	4	4·2
8·25	4	3·8	6	17	16	4	14	14
9·5	5	4·7	9	32	34	8	45	45
11·5	6	6·6	11	48	47	(9·45	68	59)
14	8	9·2				10·67	73	73
17	12	13				11·67	85	85
19	17	16				12·75	98	99

Für die Reihen B und C erweist sich das Verhältnis der Konstanten

$$\frac{k_B}{k_C} = \frac{0{\cdot}8}{1{\cdot}3} = 0{\cdot}615$$

als praktisch gleich dem Verhältnis der Quecksilbermengen m:

$$\frac{m_B}{m_C} = \frac{150}{246} = 0{\cdot}610.$$

Bei der ersten Versuchsreihe A mit der viel kleineren Quecksilbermenge von 53 g bewährt sich ein solcher Zusammenhang nicht.

Das durch diese Beziehungen wiedergegebene Verhalten wäre auch durchaus verständlich. Man kann annehmen, dass im Verlauf dieses ersten Astes die Zahl der Hg-Tröpfchen mit der Dauer des Rührens anwächst. Nimmt man weiter an, dass es sich hierbei zunächst nur um eine Adsorption des CuO an diesen Tröpfchen handelt, so wird die adsorbierte Menge mit der Tropfenzahl zunehmen. Die Abnahme des CuO-Gehalts in der Zeit, $\frac{dx}{dt}$, entspricht also dieser Zunahme an adsorbierter Menge und wird der Rührdauer t oder einer Potenz derselben proportional sein. Dies ergäbe Gleichung (1).

Die Beziehung zwischen k und der Hg-Menge m könnte folgendermassen zustande kommen. k ist die Abnahme des CuO-Gehalts für die Rührdauer $t = 1$. Bei verschiedenem m ist k um so grösser, je grösser die Zahl der erzeugten Hg-Tröpfchen ist. Nun könnte es sehr wohl sein, dass die Zahl der erzeugten Hg-Tröpfchen der Menge des zur Verfügung stehenden Quecksilbers proportional ist. Dies wäre z. B. der Fall, wenn es darauf ankäme, wieviel Quecksilber an einen bestimmten Ort im Rührgefäss, etwa an die Rührerflügel gelangt. Dass eine solche Beziehung nicht für jede beliebige Hg-Menge gelten würde, ist auch nicht unwahrscheinlich. So wäre es denkbar, dass es bei kleinen Hg-Mengen schon darauf ankäme, ob sich ein prozentual merklicher Teil des Quecksilbers während des Rührprozesses im oberen Teil des Rührgefässes befindet, also der Rührwirkung entzogen ist. Dies würde zur Folge haben, dass bei kleinen Quecksilbermengen die Konstante k stärker abnimmt, als es der Abnahme der Quecksilbermenge entspricht.

Was den zweiten, praktisch geradlinigen Ast der Kurven B und C in Fig. 6 betrifft — das ist der Ast hinter den Punkten β und γ —, so dürfte er wieder einer Rührkoagulation entsprechen, bei der also koagulierte CuO-Teilchen von der Hg-Oberfläche in die Lösung zurück-

treten, während Primärteilchen an die Oberfläche gelangen. Freilich wird auch in diesem Gebiet anscheinend noch weiteres Quecksilber peptisiert.

Zusammenfassung.

1. Es liess sich die von Freundlich und Kroch bzw. Freundlich und Loebmann als „mechanische Koagulation" bezeichnete Erscheinung eindeutig auf folgendem Wege als Koagulation an der Grenzfläche flüssig—gasförmig erklären: Rührte man ein Kupferoxydsol in einem geeigneten Rührwerk derart, dass die Grenzfläche flüssig—gasförmig nicht bewegt und erneuert wurde, so trat auch keine mechanische Koagulation ein, obwohl die Flüssigkeit selbst eben so stark bewegt wurde, wie bei den Versuchen von Freundlich und seinen Mitarbeitern.

2. Der geradlinige Verlauf der Konzentrationsabnahme mit der Rührdauer lässt sich nicht damit erklären, dass die Oberflächengrösse dem abnehmenden Flüssigkeitsvolumen proportional abnimmt. Man muss vielmehr mit einer Wechselwirkung der ursprünglichen und der koagulierten Kupferoxydteilchen in der Grenzflächenschicht rechnen.

3. Es wurde die Geschwindigkeit der Koagulation an der Grenzfläche Kupferoxydsol—α-Bromnaphthalin und Kupferoxydsol—Quecksilber bei kräftigem Rühren verfolgt.

4. In beiden Fällen besteht die Wirkung des Rührens im ersten Teil des Vorgangs in einer Zerteilung der schwereren Flüssigkeit im Sol und einer Adsorption der Kupferoxydteilchen an den neu gebildeten Oberflächen.

5. Im weiteren Verlauf scheint auch an der Grenzfläche flüssig—flüssig eine „mechanische Koagulation" wie an der Grenzfläche flüssig—gasförmig einzutreten.

6. Mit α-Bromnaphthalin und Quecksilber bilden sich Emulsionen, die durch das Kupferoxyd stabilisiert werden. Es wurde so auf einem neuen Wege ein vergleichsweise beständiges Quecksilbersol hergestellt. Der Durchmesser der Teilchen dieses Quecksilbersols wurde auf zwei unabhängigen Wegen zu etwa 140 bis 160 $\mu\mu$ bestimmt.

Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen.

III. Die Dissoziationskonstanten einiger Säuren und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen.

Von

Erik Larsson und Birger Adell.

(Eingegangen am 17. 9. 31.)

Wie in zwei früheren Abhandlungen über die Dissoziation der Fettsäuren in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid werden in dieser Arbeit die folgenden Säuren untersucht: Glykolsäure, α-Milchsäure, Methyläthylglykolsäure, γ-Oxyvaleriansäure, Lävulinsäure, Monochloressigsäure, Crotonsäure, Benzoesäure, Phenylessigsäure, β-Phenylpropionsäure, Phenylglykolsäure, Diphenylglykolsäure, Salicylsäure und *m*-Oxybenzoesäure.

1. In den beiden ersten Abhandlungen[1]) dieser Reihe haben wir den Zusammenhang zwischen der Konstitution einer Fettsäure und den Aktivitätsfunktionen derselben in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid experimentell untersucht. Es zeigte sich, dass ein solcher Zusammenhang vorhanden ist. Er scheint jedoch nur auf der Konstitution der Säure in der nächsten Nähe der Carboxylgruppe zu beruhen. Um einen näheren Einblick in die Verhältnisse zu erhalten, werden wir in dieser Abhandlung das Studium der reinen Fettsäuren verlassen und uns mit einigen Säuren beschäftigen, die vor allem Oxy- und Phenylgruppen als Substituenten enthalten. Säuren werden gewählt, die diese Gruppen in verschiedenen Abständen von der Carboxylgruppe haben.

Wir untersuchten zuerst einige Oxysäuren. Als solche wurden in erster Hand Glykolsäure und α-Milchsäure gewählt. Weiter haben wir Methyläthylglykolsäure als Beispiel einer Säure untersucht, die eine Oxygruppe und zwei Alkylgruppen in der α-Stellung zu der Carboxylgruppe hat. Die γ-Oxyvaleriansäure wurde als Beispiel einer Säure mit der Oxygruppe in γ-Stellung zu dem Carboxyl gewählt. Es war

---

[1]) E. Larsson und B. Adell, I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **156**, 352. 1931. II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **156**, 381. 1931.

unsere Absicht, auch eine β-Oxysäure zu untersuchen. Es gelang uns aber nicht, eine solche von hinreichender Reinheit darzustellen. Ausserdem wurden drei andere Säuren studiert, die in keiner Beziehung zu den übrigen untersuchten Säuren stehen. Es waren Lävulinsäure, Monochloressigsäure und Crotonsäure.

Zu diesen rein aliphatischen Säuren kommen einige Säuren mit Phenylgruppen. Wir haben zuerst Benzoesäure, mit der Carboxylgruppe an den Kern gebunden, weiter Phenylessigsäure und β-Phenylpropionsäure mit einer bzw. zwei CH_2-Gruppen zwischen dem Kern und der Carboxylgruppe.

Die Mandelsäure und die Benzilsäure haben sowohl Phenyl- wie Oxygruppen in der α-Stellung zu der Carboxylgruppe.

Schliesslich kommen zwei mit Oxygruppen in dem Kern substituierte Benzoesäuren, es sind Salicylsäure und m-Oxybenzoesäure.

Über die Ausführung der Untersuchung und die Behandlung der Messresultate weisen wir auf die Abhandlungen über die Fettsäuren hin. Bei den schwerlöslichen Säuren mussten in einigen Fällen die höchsten Salzkonzentrationen von der Untersuchung ausgelassen werden, weil die Löslichkeiten der Säuren in den zu untersuchenden Salzlösungen zu klein waren.

Glykolsäure (Tabelle 1 und 2).

2. Die verwendete Säure war von Kahlbaum geliefert. Da sie das richtige Äquivalentgewicht hatte, wurde davon sofort eine 0·2 norm. Lösung dargestellt, die als Stammlösung benutzt wurde. Die Messungen sind mit $-\log K_a = 3·835$ berechnet.

Tabelle 1. Glykolsäure in Natriumchloridlösungen.

0·01009 norm. NaB + 0·01009 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0103	231·8	0·0	1·0	232·8	3·799	3·784	—	—	—
0·1	0·110	237·8	0·3	− 0·1	238·0	3·709	3·689	0·146	3·623	0·212
0·2	0·210	240·2	0·5	− 0·6	240·1	3·672	3·651	0·184	3·582	0·253
0·5	0·510	243·7	1·3	− 1·6	243·4	3·615	3·592	0·243	3·545	0·290
1·0	1·01	246·9	2·7	− 2·9	246·7	3·558	3·536	0·299	3·555	0·280
1·5	1·51	249·2	4·2	− 3·7	249·7	3·506	3·485	0·350	3·585	0·250
2·0	2·01	250·5	5·8	− 4·3	252·0	3·446	3·447	0·388	3·637	0·198
2·5	2·51	252·0	7·3	− 4·8	254·5	3·423	3·407	0·428	3·694	0·141
3·0	3·01	252·2	8·9	− 5·2	255·9	3·399	3·385	0·450	3·777	0·058

Tabelle 2. Glykolsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01009 norm. NaB + 0·01009 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	236·0	0·2	0·5	236·7	3·731	3·713	0·122	3·640	0·195
0·2	0·210	237·3	0·5	0·4	238·2	3·705	3·685	0·150	3·606	0·229
0·5	0·510	238·5	1·3	0·3	240·1	3·672	3·651	0·184	3·580	0·255
1·0	1·01	238·2	2·6	0·2	241·0	3·657	3·636	0·199	3·606	0·229
1·5	1·51	236·7	3·8	0·1	240·6	3·664	3·646	0·189	3·669	0·166
2·0	2·01	235·4	5·0	0·1	240·5	3·666	3·650	0·185	3·733	0·102
2·5	2·51	233·3	6·2	0·0	239·5	3·683	3·670	0·165	3·818	0·017
3·0	3·01	231·1	7·1	0·0	238·2	3·705	3·695	0·140	3·911	− 0·076

α-**Milchsäure** (Tabelle 3 und 4).

3. Zu unserer Verfügung stand eine Milchsäurelösung (D.A.B. 5) von der Firma Kahlbaum. Sie hatte das spez. Gewicht 1·21. Da die Lösung die Milchsäure teilweise in der Form von Anhydrosäuren enthielt, wurde eine Stammlösung in folgender Weise dargestellt. Ein Teil der Säure wurde mit Natronlauge in Überschuss versetzt. Die so erhaltene Lösung stand 24 Stunden bei Zimmertemperatur. Dabei

Tabelle 3. α-Milchsäure in Natriumchloridlösungen.

0·0094 norm. NaB + 0·0100 norm. HB + 0·0118 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0214	232·9	0·0	0·7	233·6	3·785	3·796	—	—	—
0·1	0·121	237·4	0·3	− 0·1	237·6	3·716	3·723	0·137	3·657	0·203
0·2	0·221	239·5	0·5	− 0·6	239·4	3·685	3·690	0·170	3·621	0·239
0·5	0·521	243·2	1·3	− 1·6	242·9	3·624	3·628	0·232	3·581	0·279
1·0	1·02	246·1	2·7	− 2·9	245·9	3·572	3·576	0·284	3·595	0·265
1·5	1·52	248·0	4·2	− 3·7	248·5	3·527	3·532	0·328	3·632	0·228
2·0	2·02	249·6	5·8	− 4·3	251·1	3·482	3·490	0·370	3·680	0·180
2·5	2·52	250·5	7·3	− 4·8	253·0	3·449	3·460	0·400	3·748	0·112
3·0	3·02	251·2	8·9	− 5·2	254·9	3·416	3·428	0·432	3·820	0·040

Tabelle 4. α-Milchsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·0094 norm. NaB + 0·0100 norm. HB + 0·0118 norm. $NaCl$ + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·121	236·0	0·2	0·5	236·7	3·731	3·739	0·121	3·666	0·194
0·2	0·221	237·3	0·5	0·4	238·2	3·705	3·711	0·149	3·632	0·228
0·5	0·521	238·3	1·3	0·3	239·9	3·676	3·680	0·180	3·610	0·250
1·0	1·02	238·2	2·6	0·2	241·0	3·657	3·662	0·198	3·633	0·227
1·5	1·52	237·0	3·8	0·1	240·9	3·659	3·667	0·193	3·691	0·169
2·0	2·02	235·3	5·0	0·1	240·4	3·667	3·678	0·182	3·763	0·097
2·5	2·52	233·8	6·2	0·0	240·0	3·674	3·688	0·172	3·838	0·022
3·0	3·02	231·9	7·1	0·0	239·0	3·692	3·708	0·152	3·926	− 0·066

wurden die Anhydrosäuren hydrolysiert. Versuche hatten gezeigt, dass die erwähnte Zeit dafür hinreichend lang war. Die Lösung wurde jetzt mit 0·1 norm. Salzsäure neutralisiert und zu gewünschtem Volumen verdünnt. Die so erhaltene Lösung wurde als Stammlösung verwendet. Die Konzentration derselben wurde aus dem Natriumgehalt und der Menge der zugesetzten Salzsäure berechnet. Es wurde gefunden: 0·1930 norm. NaB + 0·0175 norm. $NaCl$. Um Störungen von eventueller Bildung von Anhydromilchsäuren zu entgehen, wurden die mit dieser Stammlösung und Salzsäure dargestellten Chloridlösungen sofort nach der Darstellung gemessen. Die Messung an der ionenärmsten Lösung (0·0094 norm. NaB + 0·0100 norm. HB + 0·0118 norm. $NaCl$) gab $-\log K_{ac} = 3{\cdot}796$. Mit $-\log \psi = 0{\cdot}5\sqrt{0{\cdot}0214}$ erhalten wir $-\log K_a = 3{\cdot}869$. Da dieser Wert aller Wahrscheinlichkeit nach wegen der hohen Ionenstärke der Lösung etwas zu hoch sei, haben wir bei der Berechnung der Messungen den kleineren Wert $-\log K_a = 3{\cdot}86$ verwendet.

Methyläthylglykolsäure (Tabelle 5 und 6).

4. Aus Methyläthylketon und Cyankalium in Eisessiglösung wurde zuerst Methyläthylketoncyanhydrin dargestellt. Dieses wurde mit konzentrierter Salzsäure zu Methyläthylglykolsäure hydrolysiert[1]). Die Säure wurde mit Äther extrahiert und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Als Stammlösung wurde eine Lösung von der Zusammensetzung 0·1 norm. NaB + 0·1 norm. HB verwendet. Für $-\log K_a$ wurde 3·991 gefunden.

Tabelle 5.

Methyläthylglykolsäure in Natriumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0101	223·0	0·0	1·0	224·0	3·952	3·941	—	—	—
0·1	0·110	228·7	0·3	−0·1	228·9	3·867	3·853	0·138	3·786	0·205
0·2	0·210	230·8	0·5	−0·6	230·7	3·835	3·821	0·170	3·751	0·240
0·5	0·510	234·0	1·3	−1·6	233·7	3·783	3·768	0·223	3·720	0·271
1·0	1·01	236·8	2·7	−2·9	236·6	3·733	3·718	0·273	3·736	0·255
1·5	1·51	238·7	4·2	−3·7	239·2	3·688	3·674	0·317	3·774	0·217
2·0	2·01	239·8	5·8	−4·3	241·3	3·652	3·639	0·352	3·829	0·162
2·5	2·51	240·2	7·3	−4·8	242·7	3·627	3·617	0·374	3·905	0·086
3·0	3·01	240·9	8·9	−5·2	244·6	3·594	3·585	0·406	3·977	0·014

[1]) E. Böcking, Lieb. Ann. **204**, 14. 1880. Vgl. auch S. M. Hagman, Diss., Lund 1924.

Tabelle 6.

Methyläthylglykolsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	227·3	0·2	0·5	228·0	3·882	3·869	0·122	3·797	0·194
0·2	0·210	228·8	0·5	0·4	229·7	3·853	3·838	0·153	3·758	0·233
0·5	0·510	229·8	1·3	0·3	231·4	3·823	3·808	0·183	3·736	0·255
1·0	1·01	229·4	2·6	0·2	232·2	3·809	3·795	0·196	3·764	0·227
1·5	1·51	228·9	3·8	0·1	232·8	3·799	3·786	0·205	3·809	0·182
2·0	2·01	227·4	5·0	0·1	232·5	3·804	3·793	0·198	3·875	0·116
2·5	2·51	225·7	6·2	0·0	231·9	3·815	3·805	0·186	3·952	0·039
3·0	3·01	224·1	7·1	0·0	231·2	3·827	3·819	0·172	4·034	− 0·043

γ-**Oxyvaleriansäure** (Tabelle 7 und 8).

5. Herr Privatdozent H. Sebelius schenkte uns ein sehr reines Präparat von γ-Valerolacton. Eine Stammlösung wurde etwa wie bei der Milchsäure dargestellt, indem das Lacton zuerst mit Natronlauge

Tabelle 7. γ-Oxyvaleriansäure in Natriumchloridlösungen.

0·01005 norm. NaB + 0·01005 norm. HB + 0·03169 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$, ausser in der ersten Lösung, die 0·00251 norm. NaB + 0·00251 norm. HB + 0·00792 norm. $NaCl$ war.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
—	0·0105	183·3	0·0	0·8	184·1	4·643	4·636	—	—	—
0·0	0·0418	186·0	0·2	0·5	186·7	4·598	4·596	0·091	4·541	0·146
0·1	0·142	189·5	0·4	− 0·3	189·6	4·548	4·546	0·141	4·478	0·209
0·2	0·242	191·1	0·7	− 0·8	191·0	4·523	4·522	0·165	4·454	0·233
0·5	0·542	193·8	1·5	− 1·7	193·6	4·478	4·477	0·210	4·433	0·254
1·0	1·04	195·9	2·9	− 3·0	195·8	4·440	4·439	0·248	4·462	0·225
1·5	1·54	196·7	4·4	− 3·7	197·4	4·413	4·411	0·276	4·516	0·171
2·0	2·04	197·1	5·9	− 4·4	198·6	4·392	4·390	0·297	4·586	0·101
2·5	2·54	197·1	7·5	− 4·8	199·8	4·371	4·369	0·318	4·663	0·224
3·0	3·04	196·3	9·1	− 5·2	200·2	4·364	4·362	0·325	4·760	− 0·073

Tabelle 8. γ-Oxyvaleriansäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01005 norm. NaB + 0·01005 norm. HB + 0·03169 norm. $NaCl$ + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0418	186·0	0·2	0·5	186·7	4·598	4·596	0·091	4·541	0·146
0·1	0·142	187·9	0·4	0·3	188·6	4·565	4·563	0·124	4·488	0·199
0·2	0·242	188·7	0·7	0·3	189·7	4·546	4·544	0·143	4·465	0·222
0·5	0·542	189·2	1·4	0·2	190·8	4·527	4·525	0·162	4·456	0·231
1·0	1·04	188·2	2·8	0·1	191·1	4·522	4·520	0·167	4·493	0·194
1·5	1·54	186·4	3·9	0·0	190·3	4·536	4·534	0·153	4·561	0·126
2·0	2·04	184·4	5·2	0·0	189·6	4·548	4·546	0·141	4·633	0·054
2·5	2·54	181·9	6·3	0·0	188·2	4·572	4·570	0·117	4·722	− 0·035
3·0	3·04	179·3	7·2	0·0	186·5	4·601	4·600	0·087	4·820	− 0·133

in Überschuss verseift wurde. Der Überschuss von Lauge wurde mit Salzsäure neutralisiert. Die so erhaltene Stammlösung hatte die Zusammensetzung 0·1002 norm. NaB + 0·1079 norm. $NaCl$. Die zu untersuchenden sauren Lösungen wurden unmittelbar nach der Herstellung gemessen. Die Messungen gaben $-\log K_a = 4{\cdot}687$.

Lävulinsäure (Tabelle 9 und 10).

6. Diese Säure war in bekannter Weise aus Rohrzucker durch Hydrolyse mit Salzsäure dargestellt[1]). Sie wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Die Stammlösung war 0·2 norm. bezüglich Säure. $-\log K_a = 4{\cdot}638$.

Tabelle 9. Lävulinsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00998 norm. NaB + 0·00998 norm. $HB + x$ norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0100	186·2	0·0	1·0	187·2	4·589	4·588	—	—	—
0·1	0·110	192·0	0·3	−0·1	192·2	4·503	4·501	0·137	4·435	0·203
0·2	0·210	194·1	0·5	−0·6	194·0	4·471	4·470	0·168	4·401	0·237
0·5	0·510	197·8	1·3	−1·6	197·5	4·411	4·409	0·229	4·362	0·276
1·0	1·01	201·2	2·7	−2·9	201·0	4·350	4·348	0·290	4·368	0·270
1·5	1·51	202·4	4·2	−3·7	202·9	4·317	4·315	0·323	4·416	0·222
2·0	2·01	203·6	5·8	−4·3	205·1	4·279	4·277	0·361	4·468	0·170
2·5	2·51	204·1	7·3	−4·8	206·6	4·253	4·251	0·387	4·540	0·098
3·0	3·01	204·2	8·9	−5·2	207·9	4·231	4·229	0·409	4·621	0·017

Tabelle 10. Lävulinsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00998 norm. NaB + 0·00998 norm. $HB + x$ norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	191·1	0·2	0·5	191·8	4·510	4·508	0·130	4·436	0·202
0·2	0·210	192·2	0·5	0·4	193·1	4·487	4·485	0·153	4·407	0·231
0·5	0·510	193·3	1·3	0·3	194·9	4·456	4·454	0·184	4·383	0·255
1·0	1·01	193·2	2·6	0·2	196·0	4·437	4·435	0·203	4·405	0·233
1·5	1·51	192·5	3·8	0·1	196·4	4·430	4·428	0·210	4·451	0·187
2·0	2·01	190·8	5·0	0·1	195·9	4·438	4·437	0·201	4·520	0·118
2·5	2·51	189·0	6·2	0·0	195·2	4·451	4·449	0·189	4·597	0·041
3·0	3·01	186·9	7·1	0·0	194·0	4·471	4·470	0·168	4·686	−0·048

Monochloressigsäure (Tabelle 11 und 12).

7. Es wurde eine Monochloressigsäure verwendet, die von Kahlbaum bezogen war. Sie wurde zuerst durch Umkristallisation aus Kohlenstofftetrachlorid gereinigt. Als Stammlösung wurde eine 0·2 norm. Lösung der Säure benutzt. Die Messungen gaben $-\log K_a = 2{\cdot}827$.

1) M. Conrad, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 2177. 1878.

Tabelle 11. Monochloressigsäure in Natriumchloridlösungen.

0·01006 norm. NaB + 0·01006 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0115	283·9	0·0	1·1	285·0	2·894	2·774	—	—	—
0·1	0·112	287·7	0·3	−0·1	287·9	2·844	2·699	0·128	2·632	0·195
0·2	0·212	289·4	0·5	−0·6	289·3	2·820	2·665	0·162	2·596	0·231
0·5	0·512	292·1	1·3	−1·6	291·8	2·776	2·613	0·214	2·566	0·261
1·0	1·01	295·1	2·7	−2·9	294·9	2·723	2·565	0·262	2·584	0·243
1·5	1·51	297·2	4·2	−3·7	297·7	2·674	2·528	0·299	2·628	0·199
2·0	2·01	299·1	5·8	−4·3	300·6	2·624	2·491	0·336	2·681	0·146
2·5	2·51	300·6	7·3	−4·8	303·1	2·581	2·463	0·364	2·751	0·076
3·0	3·01	301·6	8·9	−5·2	305·3	2·542	2·442	0·385	2·834	−0·007

Tabelle 12. Monochloressigsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01006 norm. NaB + 0·01006 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·112	286·5	0·2	0·5	287·2	2·856	2·713	0·114	2·641	0·186
0·2	0·212	287·2	0·5	0·4	288·1	2·841	2·690	0·137	2·610	0·217
0·5	0·512	287·8	1·3	0·3	289·4	2·818	2·662	0·165	2·591	0·236
1·0	1·01	288·0	2·6	0·2	290·8	2·794	2·644	0·183	2·614	0·213
1·5	1·51	287·7	3·8	0·1	291·6	2·780	2·643	0·184	2·666	0·161
2·0	2·01	287·2	5·0	0·1	292·3	2·768	2·645	0·182	2·728	0·099
2·5	2·51	286·2	6·2	0·0	292·4	2·766	2·660	0·167	2·808	0·019
3·0	3·01	285·2	7·1	0·0	292·3	2·768	2·678	0·149	2·893	−0·066

Crotonsäure (Tabelle 13 und 14).

8. Die Untersuchung wurde an der festen Crotonsäure ausgeführt. Es wurde ein Präparat von Kahlbaum verwendet, das aus Petroleumäther umkristallisiert worden war. Die Stammlösung war 0·1 norm. bezüglich Säure. $-\log K_a = 4·710$.

Tabelle 13. Crotonsäure in Natriumchloridlösungen.

0·01034 norm. NaB + 0·01034 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0104	182·1	0·0	1·0	183·1	4·660	4·659	—	—	—
0·1	0·110	188·5	0·3	−0·1	188·7	4·563	4·562	0·148	4·496	0·214
0·2	0·210	190·9	0·5	−0·6	190·8	4·527	4·525	0·185	4·457	0·253
0·5	0·510	194·2	1·3	−1·6	193·9	4·473	4·471	0·239	4·425	0·285
1·0	1·01	196·6	2·7	−2·9	196·4	4·430	4·428	0·282	4·448	0·262
1·5	1·51	197·7	4·2	−3·7	198·2	4·399	4·397	0·313	4·497	0·213
2·0	2·01	198·8	5·8	−4·3	200·3	4·362	4·361	0·349	4·551	0·159
2·5	2·51	198·8	7·3	−4·8	201·3	4·345	4·343	0·367	4·632	0·078
3·0	3·01	198·7	8·9	−5·2	202·4	4·326	4·324	0·386	4·717	−0·007

Tabelle 14. Crotonsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01034 norm. NaB + 0·01034 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	187·0	0·2	0·5	187·7	4·581	4·579	0·131	4·507	0·203
0·2	0·210	188·5	0·5	0·4	189·4	4·551	4·549	0·161	4·471	0·239
0·5	0·510	189·3	1·3	0·3	190·9	4·525	4·523	0·187	4·453	0·257
1·0	1·01	189·1	2·6	0·2	191·9	4·508	4·506	0·204	4·477	0·233
1·5	1·51	187·9	3·8	0·1	191·8	4·510	4·508	0·202	4·531	0·179
2·0	2·01	185·9	5·0	0·1	191·0	4·523	4·522	0·188	4·605	0·105
2·5	2·51	184·2	6·2	0·0	190·4	4·534	4·532	0·178	4·681	0·029
3·0	3·01	181·7	7·1	0·0	188·8	4·562	4·560	0·150	4·776	− 0·066

Benzoesäure (Tabelle 15 und 16).

9. Von der Benzoesäure wurde eine Säure verwendet, die E. LARSSON[1]) für seine Löslichkeitsstudien gereinigt hatte. Die Stammlösung war 0·02 norm. bezüglich sowohl Säure als Natriumbenzoat. $-\log K_a = 4{\cdot}216$.

Tabelle 15. Benzoesäure in Natriumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0101	210·3	0·0	1·0	211·3	4·172	4·165	—	—	—
0·1	0·110	215·8	0·3	− 0·1	216·0	4·090	4·082	0·134	4·017	0·199
0·2	0·210	217·8	0·5	− 0·6	217·7	4·061	4·052	0·164	3·983	0·233
0·5	0·510	221·7	1·3	− 1·6	221·4	3·997	3·987	0·229	3·940	0·276
1·0	1·01	223·9	2·7	− 2·9	223·7	3·957	3·947	0·269	3·966	0·250
2·0	2·01	226·8	5·8	− 4·3	228·3	3·877	3·869	0·347	4·059	0·157

Tabelle 16. Benzoesäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	215·4	0·2	0·5	216·1	4·088	4·080	0·136	4·008	0·208
0·2	0·210	216·7	0·5	0·4	217·6	4·062	4·054	0·162	3·975	0·241
0·5	0·510	218·2	1·3	0·3	219·8	4·024	4·015	0·201	3·944	0·272
1·0	1·01	218·4	2·6	0·2	221·2	4·000	3·990	0·226	3·961	0·255
2·0	2·01	216·3	5·0	0·1	221·4	3·997	3·990	0·226	4·073	0·143
2·5	2·51	214·8	6·2	0·0	221·0	4·004	3·997	0·219	4·146	0·070

Phenylessigsäure (Tabelle 17 und 18).

10. Die Säure (von Schuchardt) wurde durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt. Die Stammlösung war etwa 0·06 norm. bezüglich Säure und 0·04 norm. bezüglich Natriumsalz. Es wurde $-\log K_a = 4{\cdot}305$ gefunden.

[1]) E. LARSSON, Z. physikal. Ch. (A) 148, 148. 1930.

Tabelle 17. Phenylessigsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00812 norm. NaB + 0·01202 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·00821	214·6	0·0	1·0	215·6	4·097	4·259	—	—	—
0·1	0·108	220·5	0·3	− 0·1	220·7	4·009	4·169	0·136	4·104	0·201
0·2	0·208	222·6	0·5	− 0·6	222·5	3·978	4·137	0·168	4·068	0·237
0·5	0·508	225·7	1·3	− 1·6	225·4	3·927	4·086	0·219	4·039	0·266
1·0	1·01	228·3	2·7	− 2·9	228·1	3·880	4·039	0·266	4·058	0·247
1·5	1·51	229·7	4·2	− 3·7	230·2	3·844	4·005	0·300	4·105	0·200
2·0	2·01	230·5	5·8	− 4·3	232·0	3·813	3·974	0·331	4·165	0·140
2·5	2·51	230·8	7·3	− 4·8	233·3	3·790	3·954	0·351	4·242	0·063
3·0	3·01	230·7	8·9	− 5·2	234·4	3·771	3·935	0·370	4·328	− 0·023

Tabelle 18. Phenylessigsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00812 norm. NaB + 0·01202 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·108	219·3	0·2	0·5	220·0	4·021	4·181	0·124	4·110	0·195
0·2	0·208	220·5	0·5	0·4	221·4	3·997	4·156	0·149	4·077	0·228
0·5	0·508	221·5	1·3	0·3	223·1	3·967	4·126	0·179	4·055	0·250
1·0	1·01	221·1	2·6	0·2	223·9	3·953	4·113	0·192	4·083	0·222
1·5	1·51	219·5	3·8	0·1	223·4	3·962	4·123	0·182	4·147	0·158
2·0	2·01	217·8	5·0	0·1	222·9	3·971	4·133	0·172	4·216	0·089
2·5	2·51	215·7	6·2	0·0	221·9	3·988	4·152	0·153	4·300	0·005
3·0	3·01	213·4	7·1	0·0	220·5	4·012	4·177	0·128	4·394	− 0·089

β-Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) (Tabelle 19 und 20).

11. Die β-Phenylpropionsäure war von der Firma Schuchardt eingekauft. Die Säure wurde zuerst einmal aus Wasser umkristallisiert. Da dies nicht das Äquivalentgewicht verbesserte, wurde die Säure in Natronlauge gelöst. Nach Filtrieren wurde die Säure mit Salzsäure gefällt. Danach wurde sie aus Wasser noch einmal umkristallisiert. Wir erhielten schliesslich zwei Präparate der Säure. Das eine hatte das Äquivalentgewicht 149·5, das andere 149·9. Das berechnete Äquivalentgewicht ist 150·1. Die Menge der Säure war aber jetzt so klein, dass keine weitere Reinigung vorgenommen werden konnte. Die Messungen in Natriumchloridlösungen wurden hauptsächlich mit der Säure von dem kleineren Äquivalentgewicht ausgeführt. Die andere Säure wurde für die Kaliumchloridlösungen verwendet. Die Messungen an chloridfreien Lösungen wurden mit beiden Präparaten ausgeführt. Ein Unterschied zwischen den beiden Säurenpräparaten wurde hier nicht beobachtet. Für die Darstellung der zu messenden Lösungen wurde keine Stammlösung dargestellt, sondern die Säure wurde in jedem Falle abgewogen und zusammen mit dem Chlorid in Natron-

lauge und Wasser aufgelöst. Bei der Berechnung der Säuremenge wurde mit den experimentell gefundenen Äquivalentgewichten gerechnet. Die Messungen an chloridfreien Lösungen gaben $-\log K_a = 4{\cdot}666$.

Tabelle 19.

β-Phenylpropionsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00500 norm. NaB + 0·00500 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·00502	183·5	0·0	1·1	184·6	4·634	4·631	—	—	—
0·1	0·105	189·7	0·3	−0·1	189·9	4·542	4·537	0·129	4·471	0·195
0·2	0·205	191·7	0·5	−0·6	191·6	4·513	4·506	0·160	4·437	0·229
0·5	0·505	195·2	1·3	−1·6	194·9	4·456	4·449	0·217	4·401	0·265
1·0	1·01	197·6	2·7	−2·9	197·4	4·413	4·406	0·260	4·423	0·243
2·0	2·01	198·9	5·8	−4·3	200·4	4·361	4·355	0·311	4·544	0·122
3·0	3·01	198·7	8·9	−5·2	202·4	4·326	4·322	0·344	4·712	−0·046

Tabelle 20.

β-Phenylpropionsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00500 norm. NaB + 0·00500 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·105	188·5	0·2	0·5	189·2	4·555	4·549	0·117	4·477	0·189
0·2	0·205	189·9	0·5	0·4	190·8	4·527	4·520	0·146	4·440	0·226
0·5	0·505	190·7	1·3	0·3	192·3	4·501	4·494	0·172	4·422	0·244
1·0	1·01	190·1	2·6	0·2	192·9	4·490	4·485	0·181	4·454	0·212
2·0	2·01	186·6	5·0	0·1	191·7	4·511	4·506	0·160	4·589	0·077
3·0	3·01	182·1	7·1	0·0	189·2	4·555	4·551	0·115	4·767	−0·101

Phenylglykolsäure (Mandelsäure) (Tabelle 21 und 22).

12. Die von Schuchardt bezogene Säure wurde mit schlechtem Erfolg aus Wasser umkristallisiert. Sie wurde dann aus Benzol umkristallisiert. Die Stammlösung war etwa 0·1 norm. bezüglich Säure. $-\log K_a = 3{\cdot}388$.

Tabelle 21.

Phenylglykolsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00988 norm. NaB + 0·00988 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0103	256·1	0·0	1·0	257·1	3·378	3·337	—	—	—
0·1	0·111	261·5	0·3	−0·1	261·7	3·298	3·246	0·142	3·180	0·208
0·2	0·211	263·4	0·5	−0·6	263·3	3·270	3·215	0·173	3·146	0·242
0·5	0·511	267·0	1·3	−1·6	266·7	3·211	3·151	0·237	3·103	0·285
1·0	1·01	270·5	2·7	−2·9	270·3	3·149	3·089	0·299	3·108	0·280
1·5	1·51	272·9	4·2	−3·7	273·4	3·095	3·039	0·349	3·139	0·249
2·0	2·01	274·8	5·8	−4·3	276·3	3·045	2·994	0·394	3·184	0·204
2·5	2·51	276·4	7·3	−4·8	278·9	3·000	2·954	0·434	3·242	0·146
3·0	3·01	277·5	8·9	−5·2	281·2	2·960	2·921	0·467	3·313	0·075

Tabelle 22.

Phenylglykolsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00988 norm. NaB + 0·00988 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·111	260·1	0·2	0·5	260·8	3·314	3·264	0·124	3·191	0·197
0·2	0·211	261·3	0·5	0·4	262·2	3·289	3·235	0·153	3·156	0·232
0·5	0·511	262·7	1·3	0·3	264·3	3·253	3·195	0·193	3·124	0·264
1·0	1·01	263·2	2·6	0·2	266·0	3·224	3·167	0·221	3·137	0·251
1·5	1·51	263·0	3·8	0·1	266·9	3·208	3·156	0·232	3·179	0·209
2·0	2·01	262·3	5·0	0·1	267·4	3·199	3·154	0·234	3·236	0·152
2·5	2·51	261·4	6·2	0·0	267·6	3·196	3·156	0·232	3·304	0·084
3·0	3·01	260·4	7·1	0·0	267·5	3·198	3·163	0·225	3·379	0·009

Diphenylglykolsäure (Benzilsäure) (Tabelle 23 und 24).

13. Benzilsäure wurde durch Schmelzen von Benzil mit Kalihydrat dargestellt[1]). Die Rohsäure wurde in Wasser suspendiert. In die Suspension wurde Wasserdampf eingeleitet, bis die vorhandene Benzoesäure entfernt worden war. Die so erhaltene Säure wurde mit Knochenkohle behandelt und aus Wasser einige Male umkristallisiert. Die Stammlösung war 0·04 norm. bezüglich benzilsauren Natriums. $-\log K_a = 3{\cdot}050$.

Tabelle 23. Diphenylglykolsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00200 norm. NaB + 0·00200 norm. HB + 0·00200 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·00457	262·2	0·0	1·1	263·3	3·270	3·016	—	—	—
0·1	0·105	264·8	0·3	−0·1	265·0	3·241	2·938	0·112	2·873	0·177
0·2	0·205	266·0	0·5	−0·6	265·9	3·225	2·908	0·142	2·839	0·211
0·5	0·505	268·5	1·3	−1·6	268·2	3·185	2·853	0·197	2·806	0·244
1·0	1·00	272·0	2·7	−2·9	271·8	3·123	2·796	0·254	2·814	0·236
1·5	1·50	274·7	4·2	−3·7	275·2	3·064	2·752	0·298	2·851	0·199
2·0	2·00	277·5	5·8	−4·3	279·0	2·998	2·705	0·345	2·895	0·155

Tabelle 24. Diphenylglykolsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00200 norm. NaB + 0·00200 norm. HB + 0·00200 norm. $NaCl$ + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·105	264·2	0·2	0·5	264·9	3·243	2·940	0·110	2·868	0·182
0·2	0·205	264·7	0·5	0·4	265·6	3·231	2·913	0·137	2·835	0·215
0·5	0·505	265·5	1·3	0·3	267·1	3·205	2·872	0·178	2·802	0·248
1·0	1·00	266·5	2·6	0·2	269·3	3·166	2·834	0·216	2·803	0·247
1·5	1·50	266·9	3·8	0·1	270·8	3·140	2·828	0·222	2·851	0·199
2·0	2·00	267·9	5·0	0·1	273·0	3·102	2·809	0·241	2·893	0·157

[1]) STAUDINGER, Lieb. Ann. **356**, 71. 1907.

Salicylsäure (Tabelle 25 und 26).

14. Die Salicylsäure (Merck, D.A.B. 6) wurde aus Wasser zu konstanter Löslichkeit umkristallisiert. Die zu messenden Lösungen wurden wie bei β-Phenylpropionsäure dargestellt. $-\log K_a = 3·026$.

Tabelle 25. Salicylsäure in Natriumchloridlösungen.
0·00500 norm. $NaB +$ 0·00500 norm. $HB + x$ norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·00580	270·4	0·0	1·1	271·5	3·128	2·988	—	—	—
0·1	0·106	275·0	0·3	−0·1	275·2	3·064	2·888	0·138	2·822	0·204
0·2	0·206	276·6	0·5	−0·6	276·5	3·042	2·855	0·171	2·786	0·240
0·5	0·506	279·2	1·3	−1·6	278·9	3·000	2·804	0·222	2·757	0·269
1·0	1·01	282·2	2·7	−2·9	282·0	2·946	2·754	0·272	2·772	0·254
1·5	1·51	284·7	4·2	−3·7	285·2	2·891	2·711	0·315	2·810	0·216
2·0	2·01	286·7	5·8	−4·3	288·2	2·839	2·674	0·352	2·862	0·164
2·5	2·51	288·5	7·3	−4·8	291·0	2·790	2·643	0·383	2·930	0·096

Tabelle 26. Salicylsäure in Kaliumchloridlösungen.
0·00500 norm. $NaB +$ 0·00500 norm. $HB + x$ norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·106	273·4	0·2	0·5	274·1	3·083	2·911	0·115	2·839	0·187
0·2	0·206	274·5	0·5	0·4	275·4	3·061	2·877	0·149	2·798	0·228
0·5	0·506	275·8	1·3	0·3	277·4	3·026	2·830	0·196	2·759	0·267
1·0	1·01	276·2	2·6	0·2	279·0	2·998	2·808	0·218	2·777	0·249
1·5	1·51	276·5	3·8	0·1	280·4	2·974	2·798	0·228	2·821	0·205
2·0	2·01	277·0	5·0	0·1	282·1	2·945	2·779	0·247	2·862	0·164
2·5	2·51	276·5	6·2	0·0	282·7	2·934	2·789	0·237	2·935	0·091
3·0	3·01	275·7	7·1	0·0	282·8	2·932	2·808	0·218	3·024	0·002

m-Oxybenzoesäure (Tabelle 27 und 28).

15. Die *m*-Oxybenzoesäure wurde in der Kalischmelze aus *m*-benzoldisulfonsaurem Kali dargestellt[1]). Die Säure wurde durch mehrmalige Umkristallisation aus Wasser gereinigt. Die Lösungen wurden wie bei der vorangehenden Säure dargestellt. $-\log K_a = 4·158$.

Tabelle 27. *m*-Oxybenzoesäure in Natriumchloridlösungen.
0·01000 norm. $NaB +$ 0·01000 norm. $HB + x$ norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log A_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0101	213·6	0·0	1·0	214·6	4·114	4·107	—	—	—
0·1	0·110	219·5	0·3	−0·1	219·7	4·026	4·016	0·142	3·951	0·207
0·2	0·210	221·8	0·5	−0·6	221·7	3·991	3·981	0·177	3·912	0·246
0·5	0·510	225·4	1·3	−1·6	225·1	3·932	3·921	0·237	3·875	0·283
1·0	1·01	228·3	2·7	−2·9	228·1	3·880	3·869	0·288	3·889	0·269
1·5	1·51	231·0	4·2	−3·7	231·5	3·822	3·811	0·347	3·912	0·246
2·0	2·01	231·2	5·8	−4·3	232·7	3·801	3·792	0·366	3·982	0·176
2·5	2·51	231·8	7·3	−4·8	234·3	3·773	3·765	0·393	4·054	0·104
3·0	3·01	232·2	8·9	−5·2	235·9	3·745	3·739	0·418	4·132	0·026

[1]) C. Graebe und H. Kraft, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2512. 1906.

Tabelle 28. m-Oxybenzoesäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log A_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	217·9	0·2	0·5	218·6	4·045	4·035	0·123	3·964	0·194
0·2	0·210	219·6	0·5	0·4	220·5	4·012	4·002	0·156	3·923	0·235
0·5	0·510	221·3	1·3	0·3	222·9	3·971	3·959	0·198	3·889	0·269
1·0	1·01	221·8	2·6	0·2	224·6	3·941	3·931	0·227	3·901	0·257
1·5	1·51	220·6	3·8	0·1	224·5	3·943	3·933	0·225	3·957	0·201
2·0	2·01	220·1	5·0	0·1	225·2	3·931	3·922	0·236	4·006	0·152
2·5	2·51	218·9	6·2	0·0	225·1	3·932	3·925	0·233	4·074	0·084
3·0	3·01	216·8	7·1	0·0	223·9	3·953	3·947	0·211	4·164	−0·006

Tabelle 29. $-\log K_a$ und K_a der untersuchten Säuren.

Säure	$-\log K_a$	$K_a \cdot 10^5$
Glykolsäure	3·835	14·6
α-Milchsäure	3·860	13·8
Methyläthylglykolsäure	3·991	10·2
γ-Oxyvaleriansäure	4·867	2·06
Lävulinsäure	4·638	2·30
Monochloressigsäure	2·827	149
Crotonsäure	4·710	1·95
Benzoesäure	4·216	6·09
Phenylessigsäure	4·305	4·96
β-Phenylpropionsäure	4·666	2·16
Mandelsäure	3·388	40·9
Benzilsäure	3·050	89
Salicylsäure	3·026	94
m-Oxybenzoesäure	4·158	6·96

Tabelle 30.

Säure	$NaCl$				KCl			
	α	β	α'	β'	α	β	α'	β'
Glykolsäure	0·2985	+0·0066	0·4889	−0·1903	0·2853	−0·0893	0·4779	−0·2453
α-Milchsäure	0·2747	+0·0108	0·4651	−0·1861	0·2748	−0·0808	0·4674	−0·2368
Methyläthylglykolsäure	0·2789	−0·0005	0·4693	−0·1974	0·2766	−0·0756	0·4692	−0·2316
γ-Oxyvaleriansäure	0·2708	−0·0220	0·4612	−0·2189	0·2643	−0·0967	0·4569	−0·2527
Lävulinsäure	0·2869	−0·0014	0·4773	−0·1983	0·2857	−0·0802	0·4783	−0·2362
Monochloressigsäure	0·2641	+0·0010	0·4545	−0·1959	0·2548	−0·0717	0·4474	−0·2277
Crotonsäure	0·3080	−0·0207	0·4984	−0·2176	0·2962	−0·0914	0·4888	−0·2474
Benzoesäure	0·2803	−0·0044	0·4707	−0·2013	0·3004	−0·0756	0·4930	−0·2316
Phenylessigsäure	0·2823	−0·0131	0·4727	−0·2100	0·2837	−0·0932	0·4763	−0·2492
β-Phenylpropionsäure	0·2809	−0·0208	0·4713	−0·2177	0·2755	−0·0938	0·4681	−0·2498
Mandelsäure	0·2827	+0·0190	0·4731	−0·1779	0·2779	−0·0582	0·4705	−0·2142
Benzilsäure	0·2358	+0·0195	0·4262	−0·1774	0·2452	−0·0349	0·4378	−0·1909
Salicylsäure	0·2797	−0·0008	0·4701	−0·1977	0·2756	−0·0564	0·4682	−0·2124
m-Oxybenzoesäure	0·2990	−0·0046	0·4894	−0·2015	0·2871	−0·0652	0·4797	−0·2212

Tabelle 31.

$-\log \psi$ von Säuren in Natriumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Glykolsäure	0·139	0·176	0·240	0·305	0·352	0·389	0·422	0·450
α-Milchsäure	0·129	0·163	0·223	0·286	0·331	0·368	0·400	0·429
Methyläthylglykolsäure	0·129	0·163	0·221	0·278	0·319	0·350	0·377	0·401
γ-Oxyvaleriansäure	0·124	0·154	0·204	0·249	0·277	0·297	0·313	0·325
Lävulinsäure	0·133	0·168	0·227	0·286	0·326	0·359	0·386	0·410
Monochloressigsäure	0·123	0·155	0·210	0·265	0·304	0·335	0·361	0·384
Crotonsäure	0·141	0·176	0·234	0·287	0·322	0·347	0·366	0·382
Benzoesäure	0·130	0·163	0·220	0·276	0·314	0·344	0·37[1]	0·39[1]
Phenylessigsäure	0·130	0·163	0·218	0·269	0·304	0·330	0·350	0·368
β-Phenylpropionsäure	0·128	0·160	0·213	0·260	0·290	0·312	0·329	0·343
Mandelsäure	0·133	0·169	0·234	0·302	0·352	0·394	0·431	0·465
Benzilsäure	0·111	0·142	0·197	0·255	0·299	0·336	0·37[1]	0·40[1]
Salicylsäure	0·130	0·163	0·222	0·279	0·319	0·351	0·378	0·401
m-Oxybenzoesäure	0·138	0·174	0·235	0·294	0·335	0·368	0·394	0·417

Tabelle 32.

$-\log \psi$ von Säuren in Kaliumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Glykolsäure	0·124	0·149	0·182	0·196	0·193	0·181	0·164	0·144
α-Milchsäure	0·120	0·145	0·178	0·194	0·193	0·185	0·171	0·154
Methyläthylglykolsäure	0·121	0·147	0·182	0·201	0·203	0·197	0·186	0·172
γ-Oxyvaleriansäure	0·113	0·135	0·161	0·168	0·157	0·140	0·117	0·091
Lävulinsäure	0·125	0·151	0·187	0·206	0·207	0·200	0·187	0·171
Monochloressigsäure	0·111	0·135	0·166	0·183	0·184	0·178	0·167	0·152
Crotonsäure	0·128	0·155	0·189	0·205	0·202	0·190	0·174	0·153
Benzoesäure	0·132	0·161	0·201	0·225	0·231	0·227	0·219	0·21[1]
Phenylessigsäure	0·122	0·147	0·179	0·191	0·185	0·171	0·152	0·130
β-Phenylpropionsäure	0·119	0·142	0·172	0·182	0·175	0·160	0·139	0·116
Mandelsäure	0·123	0·151	0·192	0·220	0·231	0·234	0·232	0·226
Benzilsäure	0·110	0·136	0·177	0·210	0·228	0·239	0·25[1]	0·25[1]
Salicylsäure	0·122	0·150	0·191	0·219	0·231	0·234	0·233	0·23[1]
m-Oxybenzoesäure	0·127	0·155	0·195	0·222	0·231	0·231	0·227	0·219

[1]) Extrapoliert.

Tabelle 33.

$-\log \varphi$ von Säuren in Natriumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Glykolsäure	0·205	0·245	0·288	0·288	0·254	0·201	0·136	0·061
α-Milchsäure	0·194	0·231	0·271	0·268	0·233	0·180	0·114	0·039
Methyläthylglykolsäure	0·195	0·232	0·269	0·261	0·221	0·162	0·092	0·011
γ-Oxyvaleriansäure	0·189	0·223	0·252	0·232	0·179	0·109	0·027	−0·065
Lävulinsäure	0·199	0·236	0·275	0·268	0·228	0·171	0·100	0·020
Monochloressigsäure	0·188	0·223	0·258	0·248	0·206	0·147	0·075	−0·005
Crotonsäure	0·207	0·245	0·282	0·270	0·224	0·159	0·081	−0·007
Benzoesäure	0·195	0·232	0·268	0·259	0·216	0·156	0·08[1]	0·00[1]
Phenylessigsäure	0·195	0·231	0·265	0·252	0·206	0·141	0·065	−0·022
β-Phenylpropionsäure	0·194	0·229	0·260	0·243	0·192	0·124	0·044	−0·047
Mandelsäure	0·199	0·238	0·282	0·284	0·254	0·206	0·146	0·075
Benzilsäure	0·177	0·210	0·245	0·238	0·201	0·148	0·08[1]	0·01[1]
Salicylsäure	0·195	0·232	0·269	0·262	0·221	0·163	0·092	0·012
m-Oxybenzoesäure	0·204	0·243	0·283	0·277	0·238	0·179	0·109	0·028

Tabelle 34.

$-\log \varphi$ von Säuren in Kaliumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Glykolsäure	0·194	0·227	[illegible]	[illegible]	0·171	0·099	0·017	−0·071
α-Milchsäure	0·190	0·223	[illegible]	0·225	0·172	0·103	0·024	−0·061
Methyläthylglykolsäure	0·192	0·225	0·253	0·232	0·181	0·115	0·040	−0·043
γ-Oxyvaleriansäure	0·184	0·214	0·233	0·199	0·136	0·058	−0·030	−0·124
Lävulinsäure	0·195	0·229	0·258	0·237	0·185	0·118	0·041	−0·04[illegible]
Monochloressigsäure	0·182	0·213	0·238	0·214	0·162	0·096	0·020	−0·062
Crotonsäure	0·199	0·233	0·261	0·236	0·180	0·109	0·027	−0·062
Benzoesäure	0·203	0·239	0·272	0·256	0·209	0·145	0·072	−0·01[1]
Phenylessigsäure	0·193	0·226	0·250	0·222	0·163	0·089	0·005	−0·085
β-Phenylpropionsäure	0·189	0·221	0·243	0·213	0·153	0·078	−0·007	−0·099
Mandelsäure	0·194	0·229	0·263	0·251	0·209	0·152	0·085	0·011
Benzilsäure	0·181	0·215	0·248	0·242	0·206	0·157	0·10[1]	0·03[1]
Salicylsäure	0·193	0·228	0·262	0·250	0·209	0·153	0·086	0·01[1]
m-Oxybenzoesäure	0·198	0·233	0·267	0·253	0·209	0·149	0·080	0·004

[1]) Extrapoliert.

Übersicht der erhaltenen Resultate.

16. Um eine Übersicht der gefundenen Daten zu erhalten, haben wir, wie es bei den Fettsäuren getan wurde, die Tabellen 29 bis 34 zusammengestellt. Die erstere von diesen Tabellen gibt die gefundenen Werte für $-\log K_a$ sowie die diesen entsprechenden K_a an. Die folgende Tabelle enthält die Werte für die Konstanten α, α', β und β' in den Formeln:

$$-\log \psi = \alpha \cdot \sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} + \beta \cdot C_{\mathrm{Ion}} \tag{1}$$

$$-\log \varphi = \alpha' \sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} + \beta' \cdot C_{\mathrm{Ion}} + \gamma \cdot C_{\mathrm{Ion}}^2 - 0{\cdot}003. \tag{2}$$

γ hat für Natriumchloridlösungen den Wert $\gamma = -0{\cdot}0078$ und für Kaliumchloridlösungen $\gamma = -0{\cdot}0024$. Die übrigen Konstanten sind wie bei den Fettsäuren berechnet. Die Werte für $-\log \psi$, die mit diesen Konstanten berechnet werden, stimmen mit den gefundenen innerhalb etwa 0·01 überein.

Die Tabellen 31 bis 34 enthalten eine Übersicht der berechneten $-\log \psi$- und $-\log \varphi$-Werte für die verschiedenen in dieser Abhandlung untersuchten Säuren bei einigen abgerundeten Ionenkonzentrationen. Ein Studium dieser Tabellen im Vergleich mit den Tabellen 1 bis 28 und den Tabellen über die Fettsäuren der früheren Arbeit zeigt uns folgendes. Die Werte für $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ zeigen in grossen Zügen dieselbe Variation mit der Ionenkonzentration und mit der Art des Salzes, wie wir bei den Fettsäuren gefunden haben. Die Lage der Maxima scheint durch Substitution in die Richtung steigender Ionenkonzentration etwas verschoben werden zu können. Die Werte für $-\log \varphi$ sind im allge[illegible] derselben Salzkonzentration höher in Natriumchloridlösung[illegible] [illegible]umchloridlösungen. Eine Ausnahme von dieser Gesetzmä[illegible]keit bilden die Benzoesäure und die beiden untersuchten Oxybenzoesäuren, für die innerhalb der Versuchsfehler $-\log \varphi$ fast unabhängig von der Art des Salzes ist. Dieses Verhalten zeigt möglicherweise auch die Benzilsäure.

17. Den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Säuren und der Grösse ihrer Aktivitätsfunktionen wollen wir an $-\log \psi$ studieren. Eventuelle konstitutive Beziehungen treten nur bei den konzentriertesten Lösungen auf. Wir vergleichen daher immer zwei Säuren bei den höchsten untersuchten Ionenkonzentrationen. Bezüglich der erforderlichen Daten für die Fettsäuren weisen wir auf die frühere Abhandlung hin.

Die Glykolsäure wollen wir mit Essigsäure vergleichen. In 3 norm. Natriumchloridlösung ist $-\log \psi$ für die erstere Säure um 0·13 höher als für die letztere. Der Unterschied nimmt mit abnehmender Salzkonzentration ab. In 3 norm. Kaliumchloridlösung haben wir auch einen Unterschied zwischen den $-\log \psi$-Werten der beiden Säuren, der jedoch nur etwa halb so gross ist wie in Natriumchloridlösung derselben Konzentration. Der Vertausch des einen Wasserstoffatoms in der Essigsäure gegen eine Hydroxylgruppe erhöht somit $-\log \psi$. Dasselbe Resultat erhalten wir, wenn wir α-Milchsäure mit Propionsäure vergleichen. In derselben Salzlösung ist $-\log \psi$ für diese beiden Oxysäuren etwa gleich gross, wie es der Fall mit Essigsäure und Propionsäure ist. — Wir haben keine Fettsäure, mit welcher wir die Methyläthylglykolsäure vergleichen können. Die $-\log \psi$-Werte dieser Säure liegen alle oberhalb derjenigen der Dimethylessigsäure, die wohl ein Verhalten zeigen dürfte, das Methyläthylessigsäure ähnelt. Die γ-Oxyvaleriansäure haben wir mit der normalen Valeriansäure zu vergleichen. Diese beiden Säuren haben innerhalb der Versuchsfehler gleich grosse Werte für $-\log \psi$, wenn wir sie in derselben Salzlösung vergleichen. Die Einführung eines Chloratoms in Essigsäure bedeutet eine Vergrösserung von $-\log \psi$. Die Crotonsäure hat grössere Werte für $-\log \psi$ als die entsprechende gesättigte Säure.

Der Vertausch des Wasserstoffatoms in Ameisensäure gegen eine Phenylgruppe gibt uns Benzoesäure. Dieses bedeutet eine Vergrösserung von $-\log \psi$, wenn wir mit Kaliumchloridlösungen zu tun haben. In Natriumchloridlösung tritt keine merkliche Vergrösserung in $-\log \psi$ ein. Die Einführung einer Phenylgruppe in Essigsäure erhöht $-\log \psi$ etwa gleichviel in Natriumchlorid- wie in Kaliumchloridlösungen. Phenylpropionsäure mit der Phenylgruppe in der β-Stellung zu der Carboxylgruppe verhält sich innerhalb der Versuchsfehler wie Propionsäure.

Die Einführung einer Phenylgruppe oder einer Hydroxylgruppe in Essigsäure bedeutet eine Erhöhung der Werte für $-\log \psi$. Um nachzusehen, ob die Veränderung in $-\log \psi$ additiv ist, wenn beide Gruppen gleichzeitig eingeführt werden, haben wir Mandelsäure und Benzilsäure untersucht. Die erstere Säure hat eine Phenylgruppe und eine Hydroxylgruppe in α-Stellung zu der Carboxylgruppe, die zweite Säure hat zwei Phenylgruppen und eine Hydroxylgruppe in derselben Stellung. Aus den erhaltenen Resultaten finden wir, dass die Veränderungen in $-\log \psi$ nicht additiv aus den Wirkungen der einzelnen

Gruppen berechnet werden können. $-\log \psi$ ist bei beiden Säuren grösser als für die unsubstituierte Essigsäure.

Die Kernsubstitution einer Hydroxylgruppe in Benzoesäure scheint keine oder eine nur geringe Wirkung auf $-\log \psi$ zu haben, wenigstens wenn die Substitution in ortho- oder meta-Stellung zu der Carboxylgruppe geschieht.

Die gefundenen Werte für $-\log \psi$ können durch fehlerhafte Werte für $-\log K_a$ entstellt sein. Ein solcher Fehler ist aber unabhängig von der Konzentration und Art des Salzes. Vergleichen wir $-\log \psi$ zweier Säuren miteinander, würden wir Differenzen erhalten, die von der Salzkonzentration unabhängig wären. Die Differenzen, die wir auf konstitutive Eigenschaften der Säuren zurückgeführt haben, sind alle von der Salzkonzentration abhängig und können daher nicht von Fehlern in $-\log K_a$ allein herrühren. Um sicher zu sein, haben wir die Differenzen $(-\log \psi)_c - (-\log \psi)_{0 \cdot 1}$ zwischen den Werten für $-\log \psi$ bei den Ionenkonzentrationen c und 0·1 berechnet. Diese Differenzen sind von Unsicherheiten in $-\log K_a$ unabhängig. Die so erhaltenen Daten werden hier nicht angeführt. Ein Studium derselben zeigt jedoch, dass wir denselben Zusammenhang zwischen Konstitution der Säure und der Grösse der Aktivitätsfunktionen erhalten wie oben.

Die gefundenen Beziehungen zwischen Konstitution und $-\log \psi$ gelten auch für $-\log \varphi$, da ja die Differenz zwischen den $-\log \varphi$-Werten zweier Säuren in derselben Salzlösung gleich derjenigen zwischen den $-\log \psi$-Werten ist.

18. Als Zusammenfassung über die Bedeutung der Konstitution einer Carbonsäure für die Werte für $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen können wir folgendes sagen. Alle Fettsäuren haben in derselben Chloridlösung dieselben Werte für diese Funktionen, wenn die Säure zwei bis sieben Kohlenstoffatome in gerader Kohlenstoffkette enthalten. Die Substitution einer Methyl-, Phenyl- oder Oxygruppe in einer normalen Fettsäure bedeutet, soweit unsere Erfahrung bis jetzt zeigt, eine Änderung der Grösse dieser Funktionen nur, wenn der Substituent an dem Kohlenstoffatom in der α-Stellung zu der Carboxylgruppe eintritt. Ameisensäure und Benzoesäure haben beide andere Werte für $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ als die normalen Fettsäuren. Die Substitution einer Oxygruppe in den ortho- und meta-Stellungen zu der Carboxylgruppe in Benzoesäure hat keine Bedeutung. Es scheint somit, als ob nur die Konstitution der Säure in der allernächsten Nähe zu der Carboxylgruppe eine Be-

deutung für $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ hat. Die Lävulinsäure verhält sich jedoch etwas anders als die normale Valeriansäure.

19. Der Aktivitätskoeffizient eines Ions wird zum grossen Teil durch die elektrischen Kräfte zwischen der Ladung des Ions und den Ladungen der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen bestimmt. Der Anteil dieser Kräfte in dem Aktivitätskoeffizienten wollen wir mit f_e bezeichnen. In den Aktivitätskoeffizienten des Ions wird ausserdem ein Anteil eingehen, der von anderen Ursachen als der freien Ladung des Ions herrührt. Dieser Anteil ist vergleichbar mit dem Aktivitätskoeffizienten eines neutralen Moleküls in derselben Ionenlösung. Wir wollen ihn mit f_m bezeichnen. Weiter schreiben wir den gesamten Ionenaktivitätskoeffizienten f als Produkt dieser beiden Teilaktivitätskoeffizienten[1]):

$$f = f_e \cdot f_m. \tag{3}$$

Wenn das betrachtete Ion das Anion B^- einer Carbonsäure HB ist, dürfte es berechtigt sein, den Anteil f_m gleich dem Aktivitätskoeffizienten f_{HB} der Säuremoleküle zu setzen, denn die Aktivitätskoeffizienten verschiedener Molekülarten in derselben Lösung weichen ja nur wenig voneinander ab. Für das Ion B^- haben wir somit:

$$f_B = f_e \cdot f_{HB} \quad \text{oder} \quad \psi = f_e. \tag{4}$$

Die Funktion ψ würde also auf den rein elektrostatischen Kräften zwischen den Ionen beruhen. Die Grösse dieser Funktion lässt sich berechnen nach der Theorie von Debye-Hückel[2]) u. a. Wir erhalten einen Ausdruck, in dem unter anderen Grössen der effektive Ionenradius eingeht. Wenn zwei Ionen gleicher Ladung in geringer Konzentration in derselben Chloridlösung vorhanden sind, haben sie gleich grosse ψ-Werte und die entsprechenden Säuren gleich grosse φ-Werte, wenn die Ionen dieselben effektiven Ionenradien haben. Das Ion wird als eine leitende Kugel betrachtet. Dies dürfte für organische Carbonsäureanionen erlaubt sein, wenn wir f_e berechnen wollen. Es gilt aber nicht für die Ermittelung von f_B. Der effektive Ionenradius eines Carbonsäureanions dürfte im wesentlichen von der $-COO^-$-Gruppe bestimmt sein und daher nur wenig von Säure zu Säure variieren. Alle einbasischen Carbonsäuren würden somit in derselben Salzlösung dieselben Werte für ψ und φ haben. Dies trifft auch annähernd zu. Wirkliche oder scheinbare Änderungen in dem Radius eines Ions

---

[1]) Vgl. E. Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 238. 1927. [2]) P. Debye und E. Hückel, Physikal. Z. **24**, 185. 1923. E. Hückel, Physikal. Z. **26**, 93. 1925.

können, wenn sie hinreichend gross sind, auf die Grösse von ψ und φ einwirken. Die Wirkung dürfte am kleinsten bei den niedrigeren Ionenkonzentrationen sein.

20. Atome oder Atomgruppen in dem Säureanion selbst wirken auf die Ladungsverteilung in der $-COO^-$-Gruppe und damit auf ihren effektiven Radius ein. Solche Wirkungen nehmen mit steigendem Abstand zwischen der einwirkenden Atomgruppe und der $-COO^-$-Gruppe ab. Besonders wirksam dürften stark polare Gruppen sein. Solche Gruppen sind die Oxy- und Ketongruppen. Die γ-Oxyvaleriansäure verhält sich wie die normale Valeriansäure, während die Lävulinsäure ein etwas von dieser abweichendes Verhalten zeigt. Dies könnte darauf deuten, dass die Fernwirkung der Ketongruppe grösser als die der Oxygruppe sei.

Eine noch grössere Fernwirkung dürften wir bei der Carboxylgruppe selbst erwarten. Es würde daher nicht verwundern, wenn zweibasische Säuren vom Typus $HOCO(CH_2)_nCOOH$ für die erste Dissoziationsstufe andere Werte für ψ und φ als die entsprechenden normalen Säuren $HOCO(CH_2)_nH$ gäben, auch wenn n so hoch als 3 oder höher sei. Ausgeführte orientierende Messungen zeigen, dass dies wirklich der Fall ist.

E. Güntelberg und E. Schiödt[1]) betrachten die Änderungen in den Aktivitätskoeffizienten, die durch eine Deformation des Säureions durch die anwesenden Ionen des Natriumchlorids und Kaliumchlorids verursacht wird. Die Wirkung dieser ausserionischen Kräfte auf den Aktivitätskoeffizienten lagern sich über die Wirkung der von uns erwähnten innerionischen Kräfte. Das Problem wird daher sehr kompliziert.

Unsere Betrachtungen gelten nur für Säuren, in welchen die ionogene Gruppe eine Carboxylgruppe ist. Nur in diesem Falle können wir mit einem annähernd gleichen Ionenradius rechnen. Ist die ionogene Gruppe eine andere, so kann der Radius auch ein anderer sein. Weiter darf die Säure nicht in tautomeren Formen vorkommen. Es kann daher nicht verwundern, dass die Variation der Konzentrationsdissoziationskonstante der Kohlensäure und einer Anzahl Indicatorsäuren eine andere ist als diejenige unserer Säuren[2]). Die Lävulinsäure fasst man nicht immer als eine γ-Ketonsäure auf, sondern als

[1]) E. Güntelberg und E. Schiödt, Z. physikal. Ch. **135**, 393. 1928. Vgl. auch H. S. Harned, J. Am. chem. Soc. **49**, 1. 1927. [2]) E. Güntelberg und E. Schiödt, Z. physikal. Ch. **135**, 393. 1928.

eine Säure von cyclischem Bau, in der die ionogene Gruppe eine Oxygruppe ist[1]). In solchem Falle ist ihr abweichendes Verhalten von n-Valeriansäure verständlich ohne die Annahme einer grossen Fernwirkung der Ketongruppe.

Zusammenfassung.

1. Für Glykol-, α-Milch-, Methyläthylglykol-, γ-Oxyvalerian-, Lävulin-, Monochloressig-, Croton-, Benzoe-, Phenylessig-, β-Phenylpropion-, Mandel-, Benzil-, Salicyl- und m-Oxybenzoesäure werden in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen die Funktionen $-\log K_a$, $-\log K_{ac}$, $-\log K_c$, $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ bestimmt. Diese Funktionen sind in zwei früheren Abhandlungen definiert. Die Untersuchungsmethode war im wesentlichsten dieselbe wie dort.

2. Die gefundenen $-\log \psi$- und $-\log \varphi$-Werte werden in Interpolationsformeln zusammengefasst. Ihre Grösse bei einigen abgerundeten Ionenkonzentrationen wird ausgerechnet.

3. Die erhaltenen Werte für $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ der verschiedenen Säuren werden in Beziehung zu der Konstitution der Säuren gesetzt. Die Einwirkung der Konstitution der Säure auf diese Grössen wird als eine Summe von zwei Wirkungen aufgefasst. Die erstere von diesen ist eine innerionische, die Wirkung von besonders polaren Atomgruppen auf die Grösse des effektiven Ionenradius. Diese Wirkung nimmt mit steigendem Abstand zwischen der Atomgruppe und der ionisierten Carboxylgruppe ab. Die zweite Wirkung ist ausserionisch; die Ionen des Natriumchlorids und Kaliumchlorids deformieren die Carbonsäureanionen.

Für die Ausführung dieser und der beiden früheren Abhandlungen dieser Reihe ist dem einen von uns (Adell) von der „Kungl. Fysiografiska Sällskapet, Lund“ eine ökonomische Unterstützung zugeteilt. Für diese spricht er seinen besten Dank aus.

[1]) Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, 2, S. 1160.

Lund, Chemisches Institut der Universität, anorganische Abteilung.
August 1931.

Zur Topochemie der Korrosion und Passivität. II.

Untersuchung des Primäraktes der Korrosion an Weicheisen.

Von

Erich Pietsch, Bruno Grosse-Eggebrecht und Wadim Roman.

(Mit 9 Fig. im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 31.)

Es wird durch systematische Untersuchungen festgestellt, dass der Primärakt der Korrosion in der Adsorption des angreifenden Mediums an Korngrenzen oder energetisch ähnlich ausgezeichneten linearen Inkontinuitäten (beispielsweise Lunker, Kratzer, Grenzlinie Metall | indifferente Substanz hoher Oberflächenspannung) besteht. Für den Fall der Rostbildung und Passivierung wird auf quantenmechanischer Grundlage ein Mechanismus angegeben.

Der Nachweis dieser Phänomene wird an Proben von Weicheisen geführt, die infolge besonders sorgfältiger Behandlung eine weitgehend homogene Oberfläche aufwiesen. Als reagierende Medien dienten Lösungen von H_2O_2 verschiedener Konzentration mit und ohne Zusatz verschiedener Säuren, ferner reines Wasser sowie wässerige Lösungen aliphatischer Säuren mit steigender Anzahl der C-Atome.

Lösungsversuche am gleichen Material in verdünnter Schwefelsäure ergeben lineare Abhängigkeit der gelösten Menge von der Korngrenzenstrecke.

Einleitung.

Nachdem es sich als fruchtbar erwiesen hatte, den eigentlichen Sitz heterogener Umsetzungen in linearen Inkontinuitäten, wie Kristallkanten, Korngrenzen und Störungsstellen, zu sehen, die von H. S. Taylor[1]) auf Grund zahlreicher experimenteller Indizien in qualitativer Weise postuliert wurden und für die G.-M. Schwab und E. Pietsch zusammen mit Mitarbeitern[1]) quantitativ sowohl durch mathematische Analyse der Vorgänge auf thermodynamischer und kinetischer Grundlage als auch durch verschiedenartige Experimente den Nachweis ihrer energetisch bevorzugten Wirksamkeit erbringen konnten, haben E. Pietsch und E. Josephy[1]) den Versuch unternommen, eine analoge Betrachtungsweise auch für den Primärakt der Korrosion anzuwenden. Wie im Falle der heterogenen Katalyse wurde von ihnen in der Adsorption von Partikeln aus dem Lösungsmittel an dem Festkörper die erste Stufe des Prozesses gesehen. Während

---

[1]) Ausführliche Literaturangaben hierzu siehe in der I. Mitteilung dieser Reihe: E. Pietsch und E. Josephy, Z. Elektrochem. 37, 823. 1931.

aber im Falle heterogener Umsetzungen durch den Adsorptionsakt die Bindungsfestigkeit innerhalb der Adsorbatmolekel eine Lockerung erfährt und eine Bereitschaft der Molekel für eine Folgereaktion mit einem Fremdstoff geschaffen wird — im Grenzfalle führt die Lockerung zum Molekelzerfall —, ist die Besonderheit bei dem Lösungsvorgang darin zu sehen, dass die zwischen den Bausteinen des Festkörpers und den Partikeln des Lösungsmittels infolge des Adsorptionsaktes zustande kommende Adsorptionsverbindung in sich so gesättigt ist, dass sie als Schwingungsverband, quantenmechanisch gesehen, gegenüber den Nachbarpartikeln eine so starke Verstimmung aufweist, dass ihr Verbleiben im Gitterverband mit den Stabilitätsbedingungen des Gitters nicht mehr in Einklang zu bringen ist. Sie wird, gegebenenfalls über eine zweidimensionale Beweglichkeit, die Oberfläche verlassen und in die Flüssigkeitsphase eintreten. Als bevorzugt für den Ablauf dieses Lösungsvorgangs wurden auch hier lineare Inhomogenitäten postuliert, und zwar für den Fall des einheitlich kristallinen Materials die energetisch bevorzugten Kristallkanten und -ecken, für den des polykristallinen Materials bei homogener Grundsubstanz die Korngrenzen zwischen Körnern gleicher Phase, bei heterogenem Grundmaterial daneben die Phasengrenzen zwischen chemisch ungleichartigen Komponenten, dazu in sämtlichen Fällen die durch mechanische Beanspruchung bedingten Energiedifferenzen benachbarter Oberflächenbezirke.

Hinweise auf einen Ablauf des Korrosions- (Lösungs-) vorgangs in dem geforderten Sinne hat man in gelegentlichen Beobachtungen an korrodiertem Material zu sehen. So findet beispielsweise J. E. Stead[1]) bei jahrelang oxydiertem Stahlblech eine eindeutige Bevorzugung der Korngrenzen für die Oxydbildung. An alten pompejanischen Bleiproben konnten A. Ebeling und H. Adam[2]) feststellen, dass der oxydative Angriff an den ursprünglichen oder den durch Rekristallisationserscheinungen nach der mechanischen Beanspruchung gebildeten Korngrenzen eingesetzt hat.

Da aber solche Beobachtungen relativ selten sind, was auf die fast stets vorliegenden starken Inhomogenitäten der metallischen Oberflächen sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht zurückzuführen ist, durch die sofort eine Überdeckung der Primär-

---

[1]) J. E. Stead, J. Iron Steel Inst. **103**, 271. 1921. Stahl u. Eisen **41**, 1580. 1921.
[2]) A. Ebeling und H. Adam, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **8 II**, 203. 1929.

prozesse durch rasch verlaufende Folgereaktionen herbeigeführt wird, stellten wir uns die Aufgabe, systematisch den mit Rostbildung verknüpften Angriff an chemisch möglichst reinem Weicheisen zu verfolgen. Hierdurch sollte die Frage nach dem Primärakt der Korrosion durch experimentelle Untersuchungen beantwortet werden. Um diese Aufgabe mit Aussicht auf Erfolg durchzuführen, musste der Behandlung der Oberfläche peinlichste Sorgfalt gewidmet werden, da es nur bei strikter Einhaltung dieser Bedingung möglich war, die zahlreichen, willkürlich verteilten, für die Rostung bevorzugten Störungsstellen auszuschliessen und dem idealen Grenzfall, einer Verknüpfung der Primärprozesse mit den Korngrenzen des Materials, nahezukommen.

Die Untersuchungen wurden an sehr reinem Weicheisen durchgeführt; als angreifendes Medium wurden vorwiegend wässerige Lösungen von Wasserstoffperoxyd verwendet, denen je nach dem Zweck der einzelnen Versuchsreihen Säuren bestimmter Konzentration zugesetzt wurden. Diese Versuche wurden durch solche in reinem Wasser und verdünnten Säuren ergänzt. Es wurde der topochemische Angriff dieser Medien auf die Oberfläche verfolgt, wobei als Mass für den Angriff einerseits der Fortschritt der Rostbildung auf der Oberfläche, andererseits der Zerfall des H_2O_2 gewählt wurde. Dieser Zerfall erfolgt in heterogener Umsetzung monomolekular nach den Untersuchungen von G. Bredig, R. Müller v. Berneck[1]) u. a.[2]) gemäss

$$H_2O_2 = H_2O + O.$$

An Eisen verläuft dieser Vorgang, wie verschiedentlich[3]) beobachtet wurde, bei Zimmertemperatur mit mässiger Geschwindigkeit und kann demgemäss als Mass für die Aktivität des untersuchten Materials benutzt werden.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial. Als Versuchswerkstoff stand Weicheisen einer Elektrocharge aus dem laufenden Herstellungsgang der Fried.

[1]) G. Bredig und R. Müller v. Berneck, Z. physikal. Ch. **31**, 258. 1899.
[2]) Vgl. hierzu G. Bredig, Anorganische Fermente, S. 37ff., Leipzig 1901. L. Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, besonders S. 40, Stuttgart 1909. [3]) Hodgkinson u. A. H. Coote, Chem. N. **92**, 38. 1905. N. Floresco, Buletinul Fac. Ştiinţe Cernauti **2**, 184, 308. 1928. H. Tatu, Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Appret. **9**, 473. 1931.

Krupp A.-G., Essen[1]) folgender Zusammensetzung zur Verfügung: 0·05% *C*, 0·06% *Si*, 0·08% *Mn*, 0·01% *P*, 0·01% *S*. Kohlenstoff-, Phosphor- und Schwefelseigerungen wies das Material nicht auf.

Das Weicheisen wurde geschmiedet, bei 1000° auf 30 mm Durchmesser gewalzt und bei 925° normalisiert. Um Material gleicher Korngrösse, aber verschiedener Vorbehandlung untersuchen zu können, wurden zwei Serien von Proben, G und R, hergestellt. Die Proben der Versuchsreihe G wurden zwecks Kornvergröberung verschiedenen Glühbehandlungen im γ-Gebiet (925° bis 1300°) unterworfen; die der Versuchsreihe R wurden durch Ziehen verschieden stark gereckt und zwecks Rekristallisation bei verschiedenen Temperaturen unterhalb A_1 (550° bis 710°) geglüht; siehe Tabelle 1.

Die Glühbehandlung erfolgte durchweg in Salzbädern. Die Proben liess man dann sehr langsam in einem Steinstrahlofen abkühlen, der, jeweils auf Versuchstemperatur gebracht, über Nacht erkaltete. Eine Verzunderung oder Entkohlung fand in keinem Falle statt, ausserdem wurde eine beträchtliche Randzone durch Abdrehen der Proben auf einen einheitlichen Durchmesser von 12 mm fortgenommen.

Um die Abhängigkeit des Korrosions- und Lösungsvorgangs von der Korngrösse untersuchen zu können, wurden Kornmessungen nach dem Kreisverfahren von Zay-Jeffries[2]), einem vereinfachten Flächenmessverfahren, ausgeführt.

Tabelle 1. Charakterisierung der benutzten Proben.

Probenzeichen	Glühtemperatur in Grad C	Glühdauer	$\mu^2 \cdot 10^3$	Probenzeichen	Reckgrad[3]) in Proz.	Glühtemperatur in Grad C	Glühdauer in Std.	$\mu^2 \cdot 10^3$
G 00	930	45 Min.	1·13	R 90	46	550	45	0·24
G 10	930	3 Std.	1·48	R 80	41	550	45	0·35
G 20	1100	3 „	1·72	R 70	36	550	30	0·54
G 30	1200	2 „	9·15	R 60	30·5	630	10	0·75
G 40	1200	4 „	11·0	R 50	25	630	10	1·42
G 50	1300	1·5 „	800·0	R 40	19	710	5	2·90
G 60	1300	3 „	2500·0	R 30	13	710	5	11·9
				R 20	9·5	710	5	68·4

[1]) Für Überlassung des Materials sei auch an dieser Stelle der Firma Fried. Krupp A.-G., Essen, insbesondere Herrn Dr. Moser verbindlichst gedankt.
[2]) Zay-Jeffries, siehe bei W. Oertel, Werkstoffausschuss-Bericht des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Nr. 1. [3]) Querschnittsverminderung durch Ziehen.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der verwendeten Probengruppen hinsichtlich ihrer Vorbehandlung und des Flächeninhalts des einzelnen Korns in der Probenoberfläche in μ^2; von jeder Probengruppe wurden vier Proben G 01, 02 usw. hergestellt.

Vorbereitung der Proben. Die Erkennung topochemischer Vorgänge an einer Metalloberfläche setzt dichtes und chemisch reines Material voraus, das in der angeführten Weise erhalten wurde. Darüber hinaus aber erfordert es die gestellte Aufgabe, die Oberfläche durch sorgfältigstes Schleifen und Polieren zu homogenisieren, wobei darauf zu achten ist, dass keine Schleifpartikeleindrücke oder Kratzer zurückbleiben. Es wurde sorgfältig, beginnend mit Schmirgelpapier G III, fortschreitend bis zu Papier mit Schmirgelkörnung 000000, unter Wahrung peinlichster Sauberkeit und unter möglichst geringem Andruck, mit Hand geschliffen. Hierauf wurde auf einer mit Tuch bespannten Motorscheibe mit einer alkoholischen Suspension von Chromwachs (erzeugt durch Aufschmieren eines mit Chromoxyd vermengten Wachses und wiederholtes Aufspritzen von absolutem denaturiertem Alkohol auf das Poliertuch) vorpoliert; zuweilen wurde auf einer nassen Horizontalschmirgelscheibe gearbeitet. Nunmehr wurde mit heissem Alkohol gesäubert und darauf auf einer Scheibe, auf deren Poliertuch während des Arbeitsganges eine wässerige Suspension allerfeinster gereinigter Poliertonerde aufgespritzt wurde, bis zum Hochglanz fertig poliert. Nach leichten Zwischenätzungen und mikroskopischer Beobachtung wurde bei ungenügendem Befund immer wieder zurückgegangen zum letzten Papier oder zur Vorpolitur. Erst wenn eine vollständig gleichmässige leichte Ätzung mit alkoholischer Salpetersäure hinreichende Homogenität mit blossem Auge erkennen liess, wurde die endgültige Hochglanzpolitur ausgeführt. Die Fertigstellung einer Probe auf diesem Wege erforderte stets etwa 5 Stunden.

Die fertig polierten Proben wurden zur Entfernung der letzten Reste von Poliermaterial sofort kurz und intensiv mit Leitungswasser und darauf mit reinem Alkohol abgespült und nach vorsichtigem, sorgfältigem Abtrocknen durch Betupfen mit einem sauberen weichen Tuch in *Paraffin* eingebettet. Es wurde möglichst niedrig schmelzendes Paraffin verwendet, das nach den Beobachtungen von L. GURWITSCH[1]) im Gegensatz zu hoch schmelzenden Paraffinen kaum zersetzend auf H_2O_2 einwirkt, was auch durch unsere Versuche bestätigt

[1]) L. GURWITSCH, Z. physikal. Ch. **107**, 242. 1923.

wurde. Aus diesem Material wurden Hülsen hergestellt, die, wie Fig. 1 zeigt, die Proben, mit Ausnahme der polierten Oberfläche, mit einem etwa 3 mm starken Mantel umgaben. Nach Einsetzen der Proben in diesen Paraffinmantel wurde der obere Rand mit einem warmen Glasstab[1]) gegen die Proben gedrückt und gleichzeitig um die Oberfläche der Proben ein Paraffinring gezogen, der die polierte Oberfläche vom Rand her etwa $^1/_2$ mm bedeckte. Auf diese Weise wurde ein Eindringen der Reaktionsflüssigkeit zwischen Probe und Paraffinmantel vermieden und damit erreicht, dass nur die blank polierte Oberfläche mit der Flüssigkeit in Reaktion trat, während ein Reagieren der inhomogenen, teilweise oxydbedeckten Mantelfläche der Proben ausgeschlossen war.

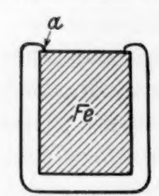


Fig. 1. Versuchsprobe.

Verwendete Gefässe und Lösungen. Sämtliche zum Versuch benutzten Gefässe wurden vorher stets auf das sorgfältigste gereinigt; sie standen dauernd mit Chromschwefelsäure gefüllt, die erst kurz vor dem Versuch ausgegossen wurde, worauf die Gläser dreimal mit Leitungswasser und dreimal mit destilliertem Wasser ausgespült wurden. Zum Versuch fanden Bechergläser aus Jenaer Geräteglas Verwendung, da dieses die geringste zersetzende Wirkung auf H_2O_2 ausübt[2]). Zur Titration wurde zuerst eine gewöhnliche Bürette, später eine Mikrobürette[3]) mit 4 cm³ Fassungsvermögen und Unterteilung in $^1/_{100}$ cm³ benutzt.

Zum Versuch wurden folgende Lösungen verwendet:

1. Reines unstabilisiertes Wasserstoffperoxyd (Perhydrol Merck, absolut säurefrei, chemisch rein), nicht das übliche Perhydrol Merck, das nach D.R.P. 216263 mit Barbitursäure stabilisiert ist. Dieses letztere fand nur in einer Versuchsreihe Verwendung. Es wurden drei Konzentrationen benutzt, die durch Verdünnen mit ausgekochtem destilliertem Wasser hergestellt wurden: 0·5 %iges H_2O_2, 2·5 %iges H_2O_2 und 9 %iges H_2O_2. Die Einstellung des H_2O_2 erfolgte, ebenso wie die laufende Prüfung der Konzentration der Versuchslösung, durch Titration gegen $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung.

---

[1]) Die Temperatur des Glasstabes wurde stets so niedrig gehalten, dass eine Verdampfung des erwärmten Paraffins und damit eine Bedeckung der Oberfläche mit einem Paraffinfilm vermieden wurde. [2]) L. Gurwitsch, loc. cit.; Anonym in: Glashütte **60**, 39. 1930. [3]) Migos-Bürette nach Roman.

2. Ausgekochtes destilliertes Wasser.

3. Eine 1·6 % ige wässerige NaJ-Lösung.

4. Etwa $^1/_{10}$ norm. wässerige Lösungen von Essigsäure, *n*-Buttersäure und *n*-Valeriansäure, die aus den analytisch reinen Substanzen (Kahlbaum) durch Abwägen der berechneten Menge und Auflösen in destilliertem Wasser hergestellt worden waren.

5. $^1/_{10}$ norm. Lösung von Chlorwasserstoffsäure.

Als Zusätze zum H_2O_2 wurden ausserdem $2 \cdot 10^{-3}$ norm. und 10^{-4} norm. Essigsäure, sowie $2 \cdot 10^{-3}$ norm. Chlorwasserstoffsäure benutzt.

Versuchsgang. Die Ausführung der Versuche erfolgte nun so, dass in zwei Bechergläser, von denen das eine die Probe, das zweite zur Kontrolle nur einen entsprechenden Paraffinblock enthielt, 30 bzw. 50 cm³ der Reaktionsflüssigkeit gegeben wurden. Unmittelbar nach Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit sowie laufend während des Versuchs wurden sowohl von der Versuchsflüssigkeit über der Probe, als auch von der Kontrollflüssigkeit über dem Paraffinblock je 2 cm³ bzw. bei den grösseren H_2O_2-Konzentrationen je 0·1 cm³ mit der Bürette entnommen, in verdünnte Schwefelsäure fliessen gelassen und titriert.

Nach Abbruch der Versuchsreihe wurde die Probe aus der Lösung herausgenommen, sofort mit Wasser und gleich darauf mit Alkohol abgespült.

Die Proben wurden sowohl während des Versuchs in der Lösung als auch nach der Herausnahme mit blossem Auge betrachtet. Nach dem Abspülen mit Alkohol wurden sie mikroskopisch untersucht, unter Verwendung eines grossen Metallmikroskops von Reichardt, Wien, zur Beobachtung von Schliffen in auffallendem Licht. Alsdann wurden die Proben 10 Sekunden lang in alkoholischer, 1 % iger bzw. 3 % iger Salpetersäure geätzt, mit Wasser und Alkohol abgespült und abermals mikroskopiert. Die photographische Aufnahme der Proben erfolgte mit derselben Apparatur.

Versuchsergebnisse.

Versuche mit wässerigen Lösungen von Wasserstoffperoxyd.

Das Schwergewicht der Untersuchung liegt in ausführlichen Versuchsreihen, die mit verschieden konzentrierten H_2O_2-Lösungen an dem eingangs charakterisierten Weicheisen angestellt wurden und sich über

6 bis 24 Tage erstreckten. Von den zahlreich angestellten Versuchen[1]) sind im folgenden vier charakteristische Reihen herausgegriffen. Die gewonnenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 5 und den Fig. 2 bis 5 zusammengestellt.

Aus sämtlichen Versuchen geht hervor, dass H_2O_2 in 0·5- und 2·5 % iger Lösung keinerlei Zerfall in den Jenaer Kontrollgefässen, weder am Glas noch am Paraffin, erleidet. Der Abfall des H_2O_2-Titers, gemessen am $KMnO_4$-Verbrauch, stellt demnach den Anteil des an der Probenoberfläche zerfallenen H_2O_2 dar. Im Falle des 9 % igen H_2O_2 findet ein merklicher Zerfall an der Glaswand des Gefässes statt.

Um den Einfluss von Säuren auf das Verhalten des Eisens in H_2O_2-Lösung zu untersuchen, wurden, wie aus den Tabellen und Kurven hervorgeht, Essigsäure oder Salzsäure verschiedener Konzentration zu bestimmten Zeiten zugesetzt, oder das unstabilisierte H_2O_2 wurde durch das mit Barbitursäure versetzte stabilisierte H_2O_2 ersetzt. Bei jedem Wechsel der Versuchsflüssigkeit wurde sorgfältig eine Belüftung der Proben vermieden.

Der mit dem Säurezusatz verbundene Titerabfall ist nicht auf einen Zerfall des H_2O_2, sondern auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen. Er trat stets in gleicher Weise im Kontroll- sowie im Versuchsgefäss ein. Dass die Säuren in dem verwendeten Konzentrationsbereich keinen zersetzenden Einfluss auf das H_2O_2 ausübten, ist aus dem Konstantbleiben des Titers nach Säurezusatz zu erkennen.

Versuchsreihe I (siehe Tabelle 2 und Fig. 2). Der Serienversuch wurde mit zehn Proben, die beiden Materialreihen R und G entnommen waren, durchgeführt. Sämtliche Proben, mit Ausnahme von R 64, waren in nicht vollkommener, aber doch für gewöhnliche metallographische Zwecke ausreichender Weise poliert, um den Einfluss dieses Arbeitsganges auf das Verhalten der Oberfläche zu untersuchen. Dieser Einfluss ist in dem abfallenden Titer der H_2O_2-Lösung gegenüber dem Kontrolltiter, sowie aus der Rostungscharakteristik klar erkennbar. R 64 wurde unter Beobachtung sämtlicher Vorsichtsmassregeln behandelt. Der H_2O_2-Titer in diesem Versuchsgefäss läuft denn auch dem der Kontrolle fast vollkommen parallel, ein Zeichen dafür, dass an der sauber polierten Metalloberfläche kein merklicher H_2O_2-Zerfall erfolgt.

[1]) Eine Veröffentlichung des gesamten Versuchsmaterials soll später an geeigneter Stelle erfolgen.

Tabelle 2. Versuchsreihe I: Proben G 02, G 14, G 22, G 42, G 52, R 32, R 42, R 52, R 72, R 64 in 0·5 %igem unstabilisiertem H_2O_2; 2 cm³ der Lösung werden mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ mit der Mikrobürette titriert.

Tag	Kontroll-titer	Titer von G 02	Charakteristik von G 02	Titer von G 14	Charakteristik von G 14	Titer von G 22	Charakteristik von G 22
1	2·20	2·20	—	2·20	—	2·20	—
4	2·06	1·92	6 grosse und 8 kleine Rostflecke	1·92	Von 1 kleinen Fleck an der einen Seite der Oberfläche geht ein grosser „Hof" bis zum gegenüberliegenden Rand; 4 grössere und sehr viele kleine Flecke	1·86	4 grosse Rostflecke und 1 kleiner Rostfleck
5	2·04	1·84	—	1·87	—	1·82	—
7	2·02	1·62	Gesamtbild unverändert, alle Flecke grösser, die grossen Flecke haben dicke Rosthauben	1·67	wie G 02	1·52	wie G 02

Tag	Kontroll-titer	Titer von G 42	Charakteristik von G 42	Titer von G 52	Charakteristik von G 52	Titer von R 32	Charakteristik von R 32
1	2·20	2·20	—	2·20	—	2·20	—
4	2·06	1·88	1 grosser Rostfleck, 1 grosser Fleck mit „Hof", 7 kleine Rostflecke	1·88	3 grosse Rostflecke, 1 kleiner Fleck, viele ganz kleine Rostflecke	1·91	4 kleine Flecke mit Hof; 1 grosser Fleck an einer Paraffinzunge in der Mitte der Oberfläche, die ein Loch bedeckt
5	2·04	1·86	—	1·81	—	1·88	—
7	2·02	1·67	wie G 02	1·63	wie G 02	1·68	An der Grenze Paraffin / Eisen, sowie unter der Paraffinzunge starker Rost, der sich als Film über die ganze Oberfläche zieht, von der er abspülbar ist; die Oberfläche darunter ist blank

Tabelle 2. Versuchsreihe I: (Fortsetzung).

Tag	Kontroll-titer	Titer von R 42	Charakteristik von R 42	Titer von R 52	Charakteristik von R 52	Titer von R 72	Charakteristik von R 72
1	2·20	2·20	—	2·20	—	2·20	—
4	2·06	1·80	Kleiner Fleck mit Hof, daneben ein grosser Fleck am Rand, 2 Gruppen von je 3 grossen Flecken mit Hof, viele kleine Flecke	1·93	1 grosser Fleck mit Hof, daneben kleine Flecke; 2 grössere Flecke gegenüber	1·84	3 grosse und 5 kleine Rostflecke; 1 grosser Fleck mit Hof
5	2·04	1·60	—	1·90	—	1·80	—
7	2·02	1·22	wie G 02	1·78	wie G 02	1·64	wie G 02

Tag	Kontroll-titer	Titer von R 64	Charakteristik von R 64
1	2·20	2·20	—
4	2·06	1·94	1 grösserer und 3 kleinere Rostflecke
5	2·04	1·91	—
7	2·02	1·89	—
Zusatz von je 2 cm³ 10^{-4} norm. CH_3COOH			
	1·90	1·86	—
Nach 1 Std.	1·90	1·86	—
8	1·87	1·72	—
9	1·87	1·72	Bild unverändert

Tag	Kontroll-titer	Titer von R 64	Charakteristik von R 64
Zusatz von je 2 cm³ 10^{-4} norm. CH_3COOH			
	1·78	1·65	—
10	1·77	1·63	—
Zusatz von je 2 cm³ 10^{-4} norm. CH_3COOH			
	1·76	1·62	—
11	1·74	1·57	—
12	1·70	1·54	—
Zusatz von je 2 cm³ 10^{-4} norm. CH_3COOH			
	1·61	1·51	—
14	1·53	1·45	Bild unverändert
25	1·50	1·30	Bild unverändert

Am 7. Versuchstage (d. h. nach 6tägigem Verweilen in der Lösung) wurden die übrigen Proben aus der Lösung herausgenommen, da sie bereits starke Rostungserscheinungen aufwiesen. Zu R 64 wurden, ebenso wie zur Kontrollflüssigkeit K II, am 7., 9., 10. und 12. Tage je 2 cm³ 10^{-4} norm. Essigsäure zugesetzt, so dass eine Gesamtacidität von etwa 10^{-5} norm. resultierte. Durch diese Versuche sollte der Einfluss von Säure auf das System *Eisen*—H_2O_2—H_2O untersucht werden. Da am 25. Tage noch kein Einfluss des wiederholten Essigsäurezusatzes festzustellen war, wurde der Versuch abgebrochen.

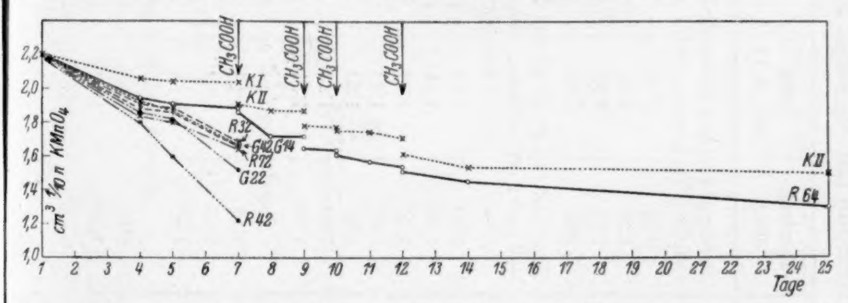


Fig. 2. Versuchsreihe I: Einfluss des Polierens auf die Rostungsgeschwindigkeit.

Diese Versuchsreihe zeigt eindeutig, wie berechtigt die eingangs (S. 365) aufgestellte Behauptung ist, dass der Primärakt der Korrosion experimentell nur dann gefasst werden kann, wenn peinlichst für eine hohe Homogenität der Oberfläche Sorge getragen wird.

Versuchsreihe II (vgl. Tabelle 3 und Fig. 3). Diese Versuchsreihe, die sich über 24 Tage erstreckt, wurde mit den Proben G 02 und G 14 durchgeführt. Während der ersten 8 Tage befanden sich die Proben in 9%iger H_2O_2-Lösung, zum Vergleich diente die Kontrolle K I. Wie eingangs erwähnt, zeigen bei dieser Konzentration Kontroll- und Versuchsflüssigkeit einen geringen, aber konformen Abfall des Titers.

Am 9. Tage wurde G 02 in 0·5%iges H_2O_2, G 14 in 0·5%iges H_2O_2, das etwa 10^{-4} norm. an Essigsäure war, umgesetzt. Der Vergleich wurde durch die Kontrollen K II und K III[1]) erzielt, die entsprechend zusammengesetzte Flüssigkeiten enthielten. G 02 zeigt gegenüber K II

[1]) In Fig. 3 ist nur K II eingezeichnet, da K II und K III fast identische Werte zeigen; siehe Tabelle 3.

Tabelle 3. Versuchsreihe II: Proben G 02 und G 14. Titration mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ mit Mikrobürette.

Tag	Kontroll-titer	Titer von G 02	Charakteristik von G 02	Kontroll-titer	Titer von G 14	Charakteristik von G 14
	Je 30 cm³ 9% iges unstabilisiertes H_2O_2 + 2 cm³ H_2O; hiervon je 0·1 cm³ zur Titration entnommen			Je 30 cm³ 9% iges unstabilisiertes H_2O_2 + 2 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm. CH_3COOH; hiervon je 0·1 cm³ zur Titration entnommen		
1	6·12	6·18	Blanke Oberfläche	6·12	6·09	Blanke Oberfläche
3	6·09	5·98	„	6·09	6·06	„
7	5·72	5·58	„	5·72	5·52	„
9	5·43	5·31	„	5·43	5·36	„
	Neue Lösung: Je 60 cm³ 0·5% iges, unstabilisiertes H_2O_2 + 4 cm³ H_2O; hiervon je 2 cm³ zur Titration entnommen			Neue Lösung: Je 60 cm³ 0·5% iges, unstabilisiertes H_2O_2 + 4 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm. CH_3COOH; hiervon je 2 cm³ zur Titration entnommen		
	1·18	1·40	Immer noch blanke Oberfläche	1·20	1·45	Immer noch blanke Oberfläche
10	1·18	1·41	„	1·20	1·44	1 kleiner Rostfleck am Rand
11	1·17	1·41	„	1·20	1·33	Unverändert
13	1·20	1·40	„	1·21	1·32	„
14	1·18	1·41	„	1·21	1·30	„
16	1·16	1·39	„	1·20	1·22	„
17	1·15	1·41	„	1·18	1·24	„
	Zusatz von je 2 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm. CH_3COOH			Zusatz von je 2 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm. CH_3COOH		
	1·14	1·36	Immer noch blanke Oberfläche	1·16	1·18	Oberfläche unverändert
19	1·15	1·36	„	1·16	1·10	„ „
20	1·13	1·38	„	1·16	1·11	„ „
	Zusatz von je 2 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl			Zusatz von je 2 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl		
	1·07	1·30	Immer noch blanke Oberfläche	1·11	1·06	Oberfläche unverändert
21	1·05	1·34	„ „ „ „	1·14	1·06	1 zusätzlicher Rostfleck mit Hof
24	1·06	1·27	Starker Rost in der Nähe des Randes, Hof über weite Teile der Probe; Lösung stark gelb, daher Versuch abgebrochen	1·14	0·76	Film vom 2. Rostfleck über fast die ganze Oberfläche, diese darunter blank. Lösung stark gelb, daher Versuch abgebrochen

keinen Unterschied, die Änderung der H_2O_2-Konzentration ist also ohne Einfluss auf das Verhalten der Oberfläche.

G 14 zeigt ein sehr interessantes Verhalten. Während es sich in 9%igem H_2O_2 wie eine Probe mit vollkommen homogener Oberfläche verhält, weist es nach Umsetzen in die zweite Versuchslösung nach 1 Tag einen kleinen Rostfleck auf und zeigt dementsprechend im Laufe der folgenden Tage einen merklichen Titerabfall, der jedoch nach erneutem Zusatz von Essigsäure (2 cm³ $2 \cdot 10^{-3}$ norm.) nicht stärker wird (vgl. hierzu auch das analoge Verhalten der Rostbildung von R 42

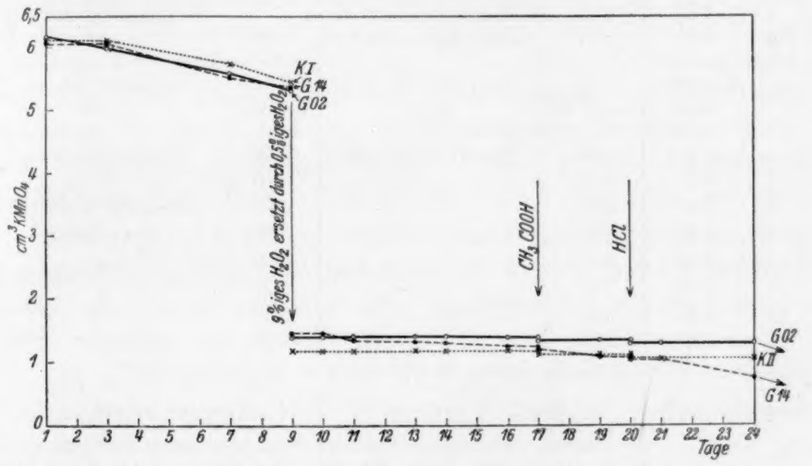


Fig. 3. Versuchsreihe II: Einfluss der H_2O_2-Konzentration und des Säurezusatzes.

in Versuchsreihe III). Erst auf Zusatz von HCl, die einer Gesamtkonzentration in der Flüssigkeit von 10^{-5} norm. entspricht, erfolgt nach mindestens 1tägiger Induktionsperiode ein markanter Titerabfall. Au[illegible] G 02 zeigt bei gleicher Behandlung mit HCl diesen starken Abfall, jedoch ist hier die Induktionsperiode auf 4 Tage verlängert. Die verschieden lange Induktionsperiode im Falle des HCl-Zusatzes bei G 02 und G 14 ist ein Ausdruck für den verschiedenen Homogenitätsgrad der Oberfläche.

Versuchsreihe III (vgl. Tabelle 4 und Fig. 4). Verwendet wurden in dieser Reihe, die sich über 22 Versuchstage erstreckt, die Proben G 02, G 14, G 22 und R 42, die sämtlich in 2·5%ige H_2O_2-Lösungen eingesetzt wurden und innerhalb eines Tages keinen Angriff erkennen liessen.

Tabelle 4. Versuchsreihe III: Proben G 02, G 14, G 22, R 42 in 2·5%igem unstabilisierten H_2O_2; hiervon je 1 cm³ mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ mit Mikrobürette titriert.

Tag	Kontroll-titer	Titer von G 02	Charakteristik von G 02	Titer von G 14	Charakteristik von G 14
1	5·48	5·49	Blanke Oberfläche	5·49	Blanke Oberfläche
2	5·46	5·37	„ „	5·40	„ „
	Zusatz von je 5 cm³ 10^{-3} norm. HCl			Umsetzen der Probe in ausgekochtes, destilliertes H_2O	
	4·81	4·82	Blanke Oberfläche	—	—
3	4·74	4·63	6 kleine Rostflecken	—	Gleichmässig verrostet
4	4·65	4·15	Zahlreiche Roststellen	—	—

Tag	Kontroll-titer	Titer von G 22	Charakteristik von G 22	Titer von R 42	Charakteristik von R 42
1	5·48	5·50	Blanke Oberfläche	5·48	Blanke Oberfläche
2	5·46	5·49	„ „	5·40	„ „
3	5·40	5·40	„ „	5·36	1 winziger Rostfleck
4	5·42	5·40	„ „	5·30	Unverändert
6	5·40	5·38	„ „	5·30	„
8	5·38	5·38	„ „	5·29	„
13	5·36	5·37	„ „	5·28	„
22	5·35	5·37	„ „	5·26	„
	Umsetzen der Proben in ausgekochtes, destilliertes H_2O				
Nach 1½ Stdn.			Blanke Oberfläche		3 kleine, neue Rostflecke
„ 3¼ „			Verrostet: verschiedene Stadien des Rostangriffs sichtbar, Rostangriff stark an der Korngrenze, klingt ab nach der Kornflächenmitte; reaktionsfreie und vollkommen durchreagierte Kornflächen		Stark lokalisierte Verrostung wie bei G 22; einzelne Körner unangegriffen, andere angegriffen; Kratzer nicht angegriffen

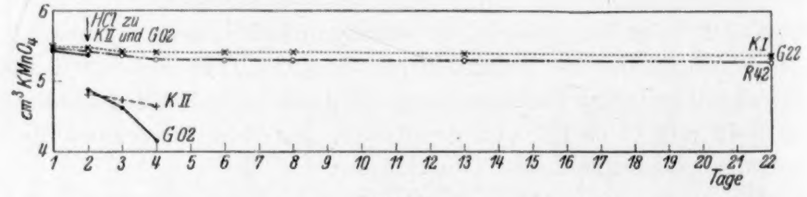


Fig. 4.
Versuchsreihe III: Einfluss des Polierens bzw. des *HCl*-Zusatzes auf die Rostbildung.

Am 2. Versuchstage wird zu der Lösung von G 02 *HCl* bis zu einer Gesamtkonzentration von 10^{-4} norm. zugesetzt. Die vorher

keinen Zerfall des H_2O_2 auslösende Probe mit absolut blanker Oberfläche zeigt im Laufe der nächsten 2 Tage einen sehr starken Titerabfall, der von erheblicher Rostbildung begleitet ist.

G 14 wird am 2. Tage in ausgekochtes destilliertes Wasser gesetzt; die Probe ist am 3. Versuchstage gleichmässig verrostet.

G 22 und R 42 bleiben bis zum 22. Versuchstage in der Ausgangslösung, die Titerkurve von G 22 fällt mit der der Vergleichsprobe K I praktisch zusammen. R 42 weist am 2. Tage einen winzigen Rostfleck auf, der einen geringen Titerverlust zur Folge hat. Die Rostbildung kommt aber bereits am 4. Tage zum Stillstand und der Titer bleibt bis zum 22. Tage konstant. Am 22. Tage werden beide Proben in ausgekochtes destilliertes Wasser gesetzt. Die mit einem kleinen Rostfleck, also nicht mehr ganz homogener Oberfläche versehene Probe R 42 zeigt weitere Rostbildung bereits nach einer Induktionsperiode von $1^1/_2$ Stunden, die völlig homogene Probe G 22 erst nach längerer Induktionsperiode. Nach 3 Stunden sind beide Proben völlig verrostet.

Versuchsreihe IV (vgl. Tabelle 5 und Fig. 5). Zur Untersuchung gelangten die Proben G 34 und G 42; sie wurden in 2·5%iges H_2O_2 gesetzt und zeigten gegenüber ihrer Kontrolle K I praktisch keinen Abfall innerhalb von 2 Tagen.

Am 3. Versuchstage wurde G 42 in ausgekochtes destilliertes Wasser gebracht; nach etwa 2 Stunden trat starker Rostansatz auf.

Tabelle 5. Versuchsreihe IV: Proben G 34 und G 42 in 2·5%igem unstabilisierten H_2O_2; hiervon je 1 cm³ mit $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ mit Mikrobürette titriert.

Tag	Kontrolltiter	Titer von G 34	Charakteristik von G 34	Titer von G 42	Charakteristik von G 42
1	5·52	5·60	Blanke Oberfläche	5·38	Blanke Oberfläche
2	5·52	5·56	„ „	5·32	„ „
3	5·52	5·54	„ „	5·30	„ „
	Zusatz von je 5 cm³ 10^{-3} norm. HCl			Umsetzen der Probe in ausgekochtes, destilliertes H_2O	
	4·81	4·94	Blanke Oberfläche	—	
4	4·74	4·90	„ „	Probe vollkommen verrostet	
5	4·65	4·88	„ „		
7	4·60	4·45	1 Rostfleck		
9	4·52	3·72	Rostfleck stark vergrössert		

Am gleichen Tage wurde zu Probe G 34 (und entsprechend zur Kontrollösung) *HCl* bis zu einer Gesamtkonzentration von 10^{-4} norm. zugesetzt. Nach einer Induktionsperiode von 2 Tagen, innerhalb derer der Titer praktisch konstant blieb, erfolgte ein markanter Abfall des Titers, hervorgerufen durch den Zerfall des H_2O_2 an der Oberfläche. Parallel damit geht eine starke Verrostung.

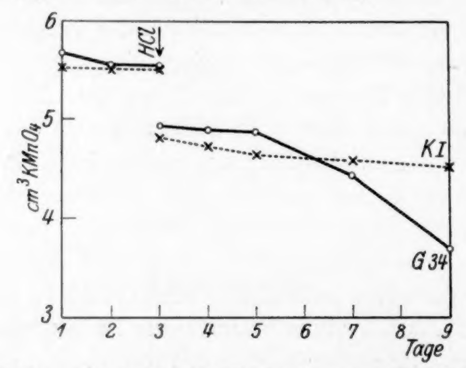


Fig. 5. Versuchsreihe IV: Einfluss des *HCl*-Zusatzes.

Versuche mit destilliertem Wasser.

Da die Versuchsreihen mit H_2O_2-Lösungen bei homogener Oberfläche des verwendeten Werkstoffes zu keinem Angriff derselben führten, wurden, um die Frage nach der Lokalisierung des Korrosionsangriffs beantworten zu können, Versuche mit destilliertem Wasser, das eine erhebliche Rostbildung herbeiführt, angestellt. Die Rostbildung erfolgt, wie bereits aus einzelnen der im vorigen Abschnitt angeführten Versuche hervorgeht, ziemlich rasch, so dass bei den Proben, die erst nach 24 Stunden auf ihre Rostbildung hin untersucht wurden, vom Primärakt nichts mehr zu erkennen war. Um die Angriffsstellen des Primäraktes durch mikroskopische Beobachtung feststellen zu können, muss die Einwirkung des Wassers auf die Probe bereits nach etwa 1 Stunde unterbrochen werden. Unter dieser Bedingung gelingt es, bei völlig homogenem Material die Primärstellen des Rostangriffes topisch festzulegen. Die Schliffbilder Fig. 6 bis 8, die einige unserer Versuche festhalten, lassen eindeutig den Rostvorgang als an die Korngrenzen geknüpft erkennen. Als energetisch höherwertig als die Korngrenzen, und damit bevorzugt für den Rostungsvorgang sind solche Lunker im Material anzusehen, die besonders unregelmässige Gestaltung aufweisen oder Fremdkörper

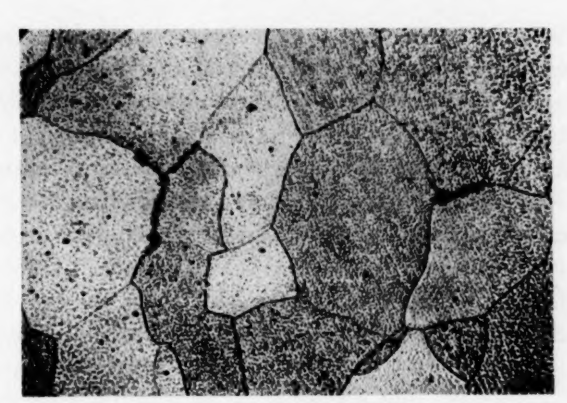


Fig. 6. Lokalisierung der Rostbildung an G 14. — 400fach.

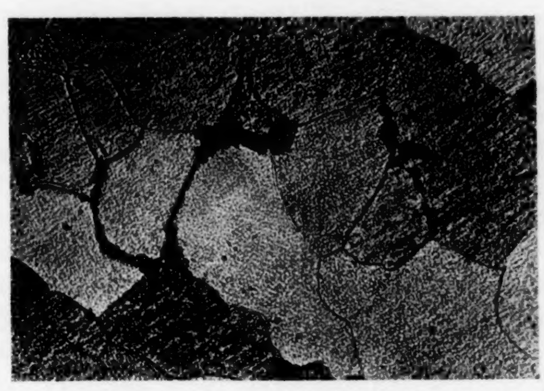


Fig. 7. Lokalisierung der Rostbildung an G 14. — 400fach.

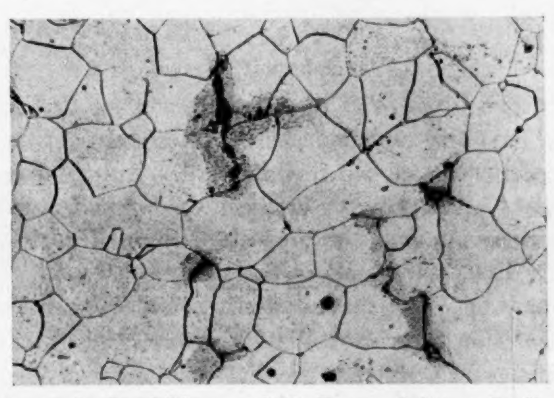


Fig. 8. Lokalisierung der Rostbildung an G 02. Fortgeschrittenes Stadium. — 400fach.

(Schlackenteilchen, feine Tonerdeteilchen oder dergl.) einschliessen, ein bei unseren Versuchen jedoch sehr selten beobachteter Fall. Die mikroskopische Beobachtung des Rostvorgangs lässt, wie auch aus den Schliffbildern hervorgeht, erkennen, dass der Rost von den Stellen primärer Bildung autokatalytisch auf die Kornfläche übergreift, was Schliffbild 8 besonders eindringlich zeigt, während der Rost in früheren Stadien (siehe Schliffbild 6 und 7) sich nur an den Korngrenzen entlang zieht.

Im Falle vollkommen homogener Oberfläche konnte verschiedentlich die Beobachtung gemacht werden, dass der am Lunker einsetzende Rost nicht auf die Oberfläche übergreift, sondern in den Lunker hineinfrisst (Pittingbildung) und als Film in die Lösung hineinwächst. Er lagert sich über der Oberfläche ab, ohne jedoch mit ihr zu verwachsen.

Beachtenswert ist, dass nicht alle Körner in gleicher Weise den Fortschritt des Rostvorgangs begünstigen, was auf verschiedene kristallographische Orientierung und damit verschiedene Energieverhältnisse der Kornflächen zurückzuführen ist.

Besonders auffällig war die Bevorzugung der Phasengrenze Paraffin | Eisen (*a* in Fig. 1), an der bei sämtlichen Versuchen, sowohl in H_2O_2 als auch in reinem Wasser und in Säuren, ein verstärkter Angriff auf die Oberfläche stattfand, der verhältnismässig tief, wie mit einem Messer, in das Material einschnitt, ohne auf weitere Oberflächenteile überzugreifen, und der verschiedentlich zu einem sehr erheblichen Abschleifen der Proben vor neuer Benutzung zwang. Wurde z. B. auf eine homogene Oberfläche ein Paraffintropfen aufgebracht, so konnte auch hier ein Rostkranz längs der Begrenzungslinie festgestellt werden; vgl. Charakteristik von R 32 in Tabelle 2.

Versuche mit Säuren.

Passivierungsversuche. Die Versuche mit H_2O_2 unter Zusatz von Essig-, Barbitur- und Salzsäure hatten bei annähernd gleichen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen einen Einfluss des Anions auf den Angriff erkennen lassen. Um diesen wichtigen Faktor näher untersuchen zu können, wurden systematische Versuche mit den aliphatischen Säuren Essigsäure, *n*-Buttersäure und *n*-Valeriansäure, sowie mit Salzsäure, und zum Vergleich daneben mit destilliertem Wasser angestellt.

Bei einer Versuchsserie mit Wasser, sowie wässerigen Lösungen von Salzsäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure war Rostung im Falle Eisen | Wasser bereits nach 1 Stunde deutlich beobachtbar,

während die übrigen Proben völlig unveränderte, blanke Oberflächen aufwiesen. Ersatz des Wassers durch Valeriansäure führte zu sofortiger Unterbindung der Rostbildung. Durch die Valeriansäurelösung wurde die Rostschicht mechanisch von der Oberfläche abgehoben, die freie Oberfläche blieb während der Versuchszeit von 8 Tagen völlig blank. Für die übrigen Proben wurde für den Angriff die Reihenfolge Salzsäure > Essigsäure > Buttersäure > Valeriansäure eindeutig in mehreren Versuchsreihen festgestellt. Dass dieses Verhalten bei annähernd gleicher $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ($p_H = 3$ bis 4) auf das Säureradikal zurückzuführen ist, wird besonders im Falle Eisen Essigsäure deutlich, in dem die Bildung von schwarzem Eisen(II)acetat auf der Oberfläche beobachtet werden konnte.

Lösungsversuche (vgl. Tabelle 6 und Fig. 9). Die in den vorstehend angegebenen Reihen durchgeführten Versuche liessen naturgemäss keine Abhängigkeit von der Korngrösse des Materials erkennen. Ein solcher Einfluss sollte jedoch nach unseren theoretischen Überlegungen bei den reinen Lösungsversuchen zum Ausdruck gelangen. Es wurden daher Versuche in 1%iger Lösung von H_2SO_4 bei Zimmertemperatur mit einer Versuchsdauer von 100 Stunden von B. Grosse-Eggebrecht[1]) herangezogen, bei denen die Gewichtsabnahme in g/m² als Mass für den Angriff diente. Es wurde die Korngrenzenstrecke innerhalb eines Quadratmillimeters der Oberfläche

Tabelle 6.

Probe	Korngrösse $\mu^2 \cdot 10^3$	Korngrenzenstrecke pro mm² Oberfläche	Löslichkeit g/m²
G 00	1·13	59·5	52·1
G 10	1·48	52·0	55·1
G 20	1·72	48·3	53·5
G 30	9·15	20·9	68·4
G 40	11·0	19·1	72·0
G 50	800·0	2·24	89·4
G 60	2500·0	1·26	98·3
R 90	0·24	129·0	133·0
R 80	0·35	107·0	85·2
R 70	0·54	86·0	56·2
R 60	0·75	73·0	62·8
R 50	1·42	53·2	58·9
R 40	2·90	37·2	52·5
R 30	11·90	18·4	54·2
R 20	68·40	7·64	48·8

[1]) B. Grosse-Eggebrecht, Diplom-Arbeit, S. 26, 55, 61. Technische Hochschule, Berlin 1929.

ermittelt[1]) und die gelöste Menge als Funktion hiervon in Fig. 9 aufgetragen. Als Oberfläche ist hier die gesamte Oberfläche der zylindrischen Probe anzusehen, da die Proben bei diesen Versuchen nicht in Paraffin eingebettet waren.

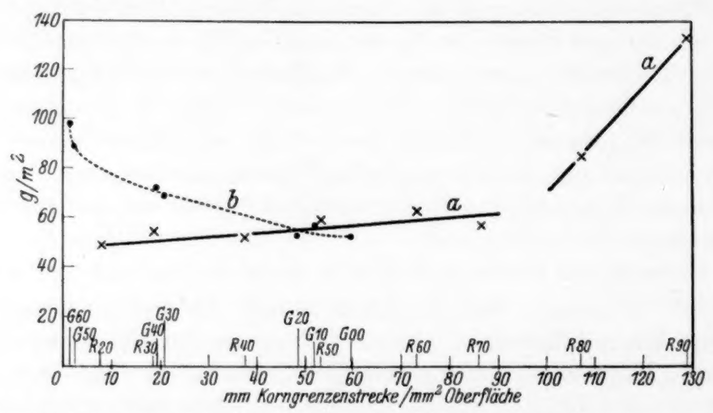


Fig. 9. Abhängigkeit der in verdünntem H_2SO_4 gelösten Fe-Menge von der Korngrenzenstrecke in der Probenoberfläche.

Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Die in H_2O_2-Lösungen der verwendeten Konzentrationen ausgeführten Versuche ergaben völlig eindeutig folgenden Befund: Weicheisenproben mit völlig homogener Oberfläche zeigten selbst nach 25 Versuchstagen keine Spur eines Angriffs; ein Zerfall des H_2O_2 an der Eisenoberfläche blieb quantitativ aus, mit der Mikrobürette war gegen $KMnO_4$-Lösung kein Titerabfall festzustellen. Infolgedessen können diese Versuche auch keine Abhängigkeit des H_2O_2-Zerfalls von der Korngrösse und der Vorbehandlung des Materials zeigen. Aussagen hierüber erbringen die Lösungsversuche, über die weiter unten noch zu sprechen sein wird.

---

[1]) Die Korngrenzen gehören stets gleichzeitig mehreren Körnern an. Um eine Beziehung zwischen der mittleren Kornzahl pro Quadratmillimeter (reziproker Wert des mittleren Flächeninhaltes eines Kornes) und der Korngrenzenstrecke innerhalb eines Quadrats zu finden, ist quadratische Form der Körner angenommen worden, was für einen Vergleich zulässig ist. Unter dieser Annahme ergibt sich

$$\text{Korngrenzenstrecke/mm}^2 = 2 \cdot \sqrt{\text{Kornzahl/mm}^2}.$$

Diese Beziehung ist unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Seiten des Quadrats nur zur Hälfte mitgezählt werden dürfen, abgeleitet worden.

Ist die Oberfläche dagegen infolge ungenügenden Polierens oder infolge des Vorhandenseins von Mikrolunkern oder Kratzern nicht völlig homogen, so erfolgt an ihr ein mehr oder weniger starker Zerfall des H_2O_2 unter gleichzeitiger Rostbildung. Werden die in H_2O_2 völlig inaktiven Proben in destilliertes Wasser gesetzt, so erfolgt nach einer Induktionsperiode von der Grössenordnung einer Stunde heftiger Rostangriff. Diese Erscheinungen können nun folgendermassen interpretiert werden:

Der Zerfall des H_2O_2 erfolgt monomolekular entsprechend der Gleichung

$$H_2O_2 = H_2O + O. \qquad (1)$$

Es liegen also nach einem primären H_2O_2-Zerfall als für die Adsorption an der Oberfläche in Betracht kommend die Partikeln von O, H_2O und H_2O_2 vor. Unter diesen besitzen die O-Atome, wie für den Phasenübergang Gas-Festkörper durch M. POLANYI[1]) gezeigt werden konnte, das höchste Adsorptionspotential, und gelangen daher bevorzugt zur Adsorption. Als relativ instabiles Gebilde wird H_2O_2 gegenüber H_2O das höhere Adsorptionspotential besitzen, so dass hinsichtlich der Adsorbierbarkeit die Reihenfolge $O > H_2O_2 > H_2O$ besteht. Im Falle vollkommen homogener Oberfläche wird sich also der Vorgang so abspielen, dass bevorzugte Adsorption von H_2O_2 an der Oberfläche stattfindet, die in einem Sekundärakt Reaktion (1) im Gefolge hat. Das hierdurch freiwerdende O blockiert infolge seines grössenordnungsmässig höheren Adsorptionspotentials die freie Oberfläche (die Resonanz $Fe | O$ ist grösser als die von $Fe | H_2O$) und unterbindet somit weitere Adsorptionsakte durch H_2O_2 oder H_2O. Der H_2O_2-Zerfall wird also nach Ausbildung einer mehr oder weniger genähert monomolekularen Belegung der Oberfläche mit O-Atomen zum Stillstand kommen, die Oberfläche wird passiv. Dass der zur Bedeckung der Oberfläche mit O-Atomen erforderliche H_2O_2-Zerfall sich nicht im Titerabfall bemerkbar macht, liegt daran, dass die hierbei zerfallende H_2O_2-Menge unter der Nachweisgrenze chemischer Umsetzungen liegt. Jedes von der Oberfläche verdampfende oder durch Rekombination zu O_2[2]) vernichtete O-Atom wird in Gegenwart von H_2O_2 durch sofortige Adsorption neuer H_2O_2-Moleküle und deren Zerfall nachgeliefert.

---

[1]) M. POLANYI, Z. Elektrochem. 35, 561. 1929; vgl. auch K. F. BONHOEFFER und L. FARKAS, Z. physikal. Ch. 132, 248. 1928. [2]) Bei diesen Versuchen wurde stets das Auftreten von Gasblasen auf der Oberfläche beobachtet.

Das wird sofort anders, wenn die so passivierte Probe in H_2O umgesetzt wird. Hier kann eine Nachlieferung von O infolge Fehlens von H_2O_2 nicht erfolgen, es wird jede von O freigelegte Oberflächenpartikel sofort durch H_2O-Moleküle besetzt, die in dem weiter unten zu besprechenden Sinne unter Mitwirkung des benachbarten O Rostbildung auslösen. Die Erscheinung der Rostbildung bei inhomogenem Material in H_2O_2-Lösungen ist darauf zurückzuführen, dass an den energetisch hochwertigen Aktivzentren neben der O-Adsorption eine solche von H_2O-Molekülen erfolgen kann.

Ähnlich sind wohl auch die Versuche von H. Wieland und W. Franke[1]) zu werten, die feststellen konnten, dass konzentriertere (0·5 bis 5 norm.) H_2O_2-Lösungen passivierend wirken, während das Eisen in verdünnteren Lösungen von H_2O_2 leicht verrostete. H. Wieland und W. Franke benutzten allerdings Eisenpulver, das naturgemäss nicht so stark passiviert werden konnte wie unser kompaktes Eisen mit homogener Oberfläche, so dass auch bei den Versuchen mit konzentriertem H_2O_2 Rostung eintrat. Auch ihre Versuche mit Stickstoff-Sauerstoffgemischen verschiedener Konzentration weisen in diese Richtung, wenngleich auch die von diesen Autoren ausgeführten Versuche wegen der Form, in der das Eisen angewendet wurde (Pulver bzw. Amalgam), nicht direkt mit den unsrigen zu vergleichen sind.

Den eigentlichen Rostbildungsvorgang wird man auf quantenmechanischer Grundlage folgendermassen anzunehmen haben: Massgeblich für die Rostbildung ist die H_2O-Molekel, die im Falle der H_2O_2-Lösung infolge ihres gegenüber O und H_2O_2 geringeren Adsorptionspotentials nur an den energetisch höchstwertigen Aktivzentren (ungenügende Politur!), im Falle des reinen Wassers dagegen, ohne durch Konkurrenz gestört zu werden, ganz allgemein an den energetisch bevorzugten Stellen der Oberfläche (wesentlich Korngrenzen) adsorbiert wird. Durch den Adsorptionsakt wird im dadurch gebildeten Resonanzverband $Fe | H_2O$ innerhalb der H_2O-Molekel eine mit der Stabilität dieser Molekel nicht mehr verträgliche Verstimmung hervorgerufen. OH wird mit Fe in einen engeren Resonanzverband als mit H treten. Der so entstehende Schwingungsverband ist aber noch nicht in Harmonie, ist nicht „gesättigt“; es kann ein weiteres H_2O-Molekül adsorbiert werden unter Bildung des Resonanzverbands $Fe(OH)_2$ bei gleichzeitiger Rekombination von $H + H$ zu H_2[2]). Dieser

[1]) H. Wieland und W. Franke, Lieb. Ann. **169**, 299, 302. 1929. [2]) Vgl. S. 383, Anm. 2.

so durch zwei aufeinander folgende Adsorptionsprozesse mit Folgereaktionen entstandene $Fe | OH$-Schwingungsverband wird aber im allgemeinen noch mit den Stabilitätsbedingungen des Gitters verträglich sein. Über den nächsten kritischen Schritt, der die Ablösung des Schwingungsverbands zur Folge hat, lassen sich verschiedene Annahmen machen[1]). Mit Bestimmtheit kann wohl nur gesagt werden, dass hierbei der im Wasser gelöste, molekulare Sauerstoff eine Rolle spielt[2]) und dass das *Fe* in dem sich ablösenden Schwingungsverband infolge der Mitwirkung desselben in dreiwertiger Form vorliegt, dass es sich also um ein Eisen(III)hydroxyd variablen Wassergehalts handeln wird. Die Zahl der H_2O-Moleküle wird mit der Resonanz des *Fe* gegenüber seinen benachbarten Gitterpartikeln zusammenhängen, muss also innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Sie wird bei Eisenaktivzentren am geringsten sein und ihren grössten Wert bei *Fe*-Partikeln in wohlausgebildeten Gitterebenen aufweisen. Stark exponierte *Fe*-Partikeln können bereits als hydratisierte Eisen(II)ionen die Oberfläche verlassen. Ist der Resonanzkomplex $Fe | OH$ „in Phase“, so wird die ortsfeste Fixierung durch eine zweidimensionale Beweglichkeit in der Oberfläche abgelöst werden, die zum Übergang in die Lösung führen kann. Im Falle einer solchen zweidimensionalen Beweglichkeit kann die Ausbildung von Hydroxydfilmen der oben beschriebenen Art (S. 380) erfolgen. Der $Fe | OH$-Schwingungsverband wird dann kraft seiner zweidimensionalen Beweglichkeit an die Stellen geringster Keimbildungsarbeit, d. h. an die Grenze Lunker | homogene Oberfläche adlineieren und so einen dem Skelettwachstum bei Kristallen analogen Prozess auslösen.

Die Untersuchung des Verhaltens der in H_2O_2-Lösungen ausgebildeten passivierenden Schicht gegenüber verdünnten Säuren ergab folgendes Bild: Zusatz organischer Säuren, wie Essigsäure und Barbitursäure, führt zu keiner Änderung des passiven Zustands innerhalb der gesamten Versuchsdauer, was folgendermassen zu erklären ist: Durch den Säurezusatz sind als neue adsorptionsfähige Partikeln $H^{\cdot}$-Ionen und Säureradikalionen in die Lösung hineingekommen. Erstere bilden bei Adsorption und Entladung an bereits durch *O* blockierten Oberflächenteilen *OH* bzw. H_2O, die in Gegenwart der

[1]) G. Schikorr, Korrosion u. Metallschutz **5**, Beiheft, S. 23. 1929. F. Tödt, Korrosion u. Metallschutz **5**, 168. 1929. Siehe auch U. R. Evans, The corrosion of metals, S. 77, London 1924. [2]) E. Heyn und O. Bauer, Mitt. Materialprüfungsamt Berlin **26**, 47, 387. 1908.

höchstwahrscheinlich in der Nähe befindlichen Säureradikale (DEBYEsche Struktur der Lösung) diesen gegenüber das geringere Adsorptionspotential besitzen und daher von den organischen Säureradikalen aus der Oberfläche verdrängt werden, wobei diese die freiwerdende Oberflächenstelle blockieren. Die so entstandene passivierende Schicht besitzt im Gegensatz zu der in H_2O_2 einen mehr salzartigen Charakter. Infolge des hohen Adsorptionspotentials der organischen Radikale ist diese Blockierung von erheblicher Stabilität. So konnte beispielsweise bei Abwesenheit von H_2O_2 eine homogene Bedeckung der Oberfläche mit Eisen(II)acetat beobachtet werden. Dass diese Überlegungen über den Einfluss der organischen Säuren richtig sind, zeigen unsere Versuche in wässerigen Lösungen aliphatischer Säuren mit steigendem C-Gehalt, also wachsender Kettenlänge, und damit, nach TRAUBE, steigendem Adsorptionspotential, sowie die analogen Versuche von G. WALPERT[1]).

Das passive Verhalten der homogenen Eisenoberfläche in H_2O_2 mit und ohne Zusatz organischer Säuren ändert sich jedoch fundamental nach Zugabe von HCl. Nach einer Induktionsperiode, die je nach der Homogenität der Oberfläche zwischen 1 Stunde und 4 Tagen schwankt, erfolgt ein starker Titerabfall, der von dem Auftreten lokalisierter Rostflecke auf der Eisenoberfläche begleitet ist. Folgendes ist eingetreten: Durch die $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung ist in gleicher Weise wie beim Zusatz organischer Säuren der Schwingungsverband $Fe \mid OH$ gebildet worden, der jedoch in diesem Falle durch das geringere Adsorptionspotential des Cl'-Ions durch dieses nicht aufgehoben wird[2]), sondern sich im Sinne der oben skizzierten Rostbildung weiter umsetzen kann. Der Prozess läuft an den neu gebildeten Phasengrenzen fort, ein Befund, der durch die metallmikroskopische Untersuchung des Vorgangs gestützt wird. Es kommt so zu einer vollständigen Verrostung der Oberfläche.

Im Falle des völlig homogenen Materials beginnt der Rostangriff an den Korngrenzen, infolge der dort bevorzugt erfolgenden Adsorption. Er schreitet von dort aus auf die Kornfläche fort, beim Vorhandensein von Mikrolunkern sind diese für den Primärakt der Rostung gegenüber den Korngrenzen gegebenenfalls bevorzugt. Hierbei ist, wie bereits geschildert, verschiedentlich die Ausbildung von in die

---

1) G. WALPERT, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 219. 1930. 2) Der bei der minimalen HCl-Konzentration nebenher in sehr geringem Masse verlaufende Lösungsvorgang (erfolgreiche Cl'-Adsorption selten) ist bei dieser Betrachtung unberücksichtigt gelassen.

Lösung hineinwachsenden Filmen beobachtet worden, für die infolge Hemmung des normalen Rostwachstums an der homogenen Oberfläche nur diese Bildungsmöglichkeit übrigblieb.

Als energetisch besonders wirksam erweist sich die Phasengrenzlinie Paraffin | Eisen, an der infolge der hohen Oberflächenspannung des Paraffins eine starke Feldverzerrung am Eisen hervorgerufen wird, wodurch ein Gebiet besonders hoher Aktivität geschaffen wird. In dieser Richtung liegen auch zahlreiche Beobachtungen der Praxis, die einen verstärkten Korrosionsangriff an solchen Grenzlinien, beispielsweise im Falle Metall-Lackanstrich, aufweisen.

Natriumjodidlösung (1%ig) weist eine längere Induktionsperiode als reines Wasser und HCl infolge des höheren Adsorptionspotentials des J'-Ions auf. Im übrigen wirkt sie in gleicher Weise wie H_2O und HCl, es findet in ihr Rostbildung statt.

Die bisher interpretierten Versuche brachten Aussagen über die Lokalisierung des Primäraktes der Korrosion und über das Wesen der Passivität. Dass die für den Primärakt gefundene Abhängigkeit von Phasengrenzlinien auch für den gesamten Korrosionsvorgang von massgeblicher Bedeutung ist, zeigen die in verdünnter Lösung von H_2SO_4 angestellten Lösungsversuche von B. Grosse-Eggebrecht[1]), die eine Auswertung auf Grund des Adlineationspostulats erfuhren. Wie Kurve *a* in Fig. 9 für rekristallisiertes Material zeigt, besteht eine sehr befriedigende lineare Abhängigkeit der gelösten Menge von der Korngrenzenstrecke. Oberhalb 90 mm Korngrenzenstrecke/mm² tritt eine Unstetigkeit im Sinne eines erhöhten Anstiegs der Löslichkeit auf, der wahrscheinlich wiederum linearen Verlauf nimmt. Diese plötzliche Eigenschaftsänderung ist aber nicht nur auf den Vorgang der Löslichkeit beschränkt, denn wie die Untersuchungen von B. Grosse-Eggebrecht[1]) zeigen, weisen zwischen R 70 und R 80 auch die Kurven der wahren Bruchlast, der oberen Streckgrenze, des Dehnverzugs, der Querzusammenziehung und der Kerbzähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Korngrösse einen kurzen, scharfen Abfall auf. Das lässt darauf schliessen, dass die innere Stabilität des Materials durch die Reckvorbehandlung — 41% Querschnittsverminderung bei Probe R 80 — eine auch durch die Rekristallisationsglühung nicht mehr rückgängig zu machende Abnahme erfahren hat; allerdings nicht im Sinne einer restlichen, etwa durch ungenügendes Glühen noch nicht

[1]) B. Grosse-Eggebrecht, Diplom-Arbeit, S. 26, 55, 61. Technische Hochschule, Berlin 1929.

beseitigten Spannung durch Kaltverformung. Vielleicht liegt die Abnahme der Stabilität in einer Lockerung des Kornverbandes, also, im Sinne unserer Betrachtungsweise, in einer Erhöhung der Phasengrenzenergie. Es wird also, wie Fig. 9 eindeutig zeigt, ein starker Anstieg der durch Säure gelösten Menge mit weiter zunehmender Korngrenzenlänge resultieren.

Die Kurve *b* für im γ-Gebiet geglühtes Material lässt scheinbar auf gegensätzliches Verhalten schliessen. Aber einmal ist der Lösungsmechanismus bei diesen Proben ein ganz anderer und zudem der strukturelle Aufbau des stark überhitzten Korns nicht mehr einfach. Während bei dem rekristallisierten Material der Abbau durch Lösung ganz gleichmässig auf der ganzen Oberfläche vor sich geht, tritt hier zusätzliche Lösung durch Lochfrass (Pittings) auf, und zwar um so mehr, je stärker die Probe überhitzt ist. Bei den Proben mit Widmannstättenschem Gefüge — in der Kurve die Punkte geringster Korngrenzenstrecke — ist infolge der Überhitzung eine starke, kristallographisch-gesetzmässige Unterteilung des Einzelkorns eingetreten, was aber eine ganz erhebliche Vergrösserung der Strecke aktiver Linien bedeutet, wofür auch unsere Rostungsversuche sprechen. Diese Punkte müssten also im Diagramm weit rechts liegen.

Es ist uns eine ganz besonders angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, dem Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Berlin, herzlichst dafür zu danken, dass wir die Arbeit in seinem Institut ausführen konnten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Bereitstellung der Mittel die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglichte, sind wir zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

15. September 1931.

Über den Zustand geschmolzener Salze.

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 9. 10. 31.)

Es werden die auf Grund verschiedener physikalischer Eigenschaften abgeleiteten Ansichten über den Zustand der geschmolzenen binären Salze (Assoziation, Solvatation, Dissoziation) besprochen. Dann wird nacheinander das Verhalten der Werte für die Äquivalentleitfähigkeit gegenüber der Temperatur, der Viscosität und dem Molargewicht sowohl der hochschmelzenden Alkalichloride als auch der um 100° schmelzenden Pikrate von alkylierten Ammoniumbasen zahlenmässig verfolgt. Hieraus ergibt sich eine empirische Beziehung zwischen der Äquivalentleitfähigkeit λ beim Schmelzpunkt, der Viscosität η und dem theoretischen Molekulargewicht M, und zwar ist praktisch $\lambda \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = \text{const}$. Die gleiche Beziehung ist auch für die grossionigen nichtsolvatisierten tetraalkylierten Ammoniumpikrate in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen bei unendlichen Verdünnungen gültig. Andererseits lässt sich für diese total dissoziierten Pikrate in wässeriger Lösung die Beweglichkeit der einzelnen Ionen durch die Gleichungen $l_{\text{Kat}} \cdot \eta \cdot \sqrt{M_{\text{Kat}}} = \text{const}$ und $l_{Pi} \cdot \eta \cdot \text{const}$ festlegen. Durch die Übertragung dieser Regeln für die Ionenbeweglichkeiten auch auf die geschmolzenen starken Pikrate werden Zahlenwerte für l_{Kat} und l_{Pi} erhalten, deren Summe $l_{\text{Kat}} + l_{Pi} = \lambda_{\text{ber}}$ eine berechnete Leitfähigkeit liefert. Die letztere stimmt nun innerhalb der Fehlergrenzen mit den tatsächlich beim Schmelzpunkt gefundenen λ-Werten überein, also $\lambda_{\text{ber}} = \lambda_{\text{gef}}$. Die geschmolzenen starken Pikrate verhalten sich demnach so, als ob sie vollständig dissoziiert wären. Ein ähnlicher Schluss ergibt sich auch für die geschmolzenen Alkalichloride und ähnliches.

Zu den am längsten bekannten, bei physiko-chemischen Untersuchungen so überaus häufig benutzten und für die theoretischen Fortschritte so ergiebigen Stoffen gehören die Salze. Es ist charakteristisch für unsere Kenntnisse über die Salze, dass wir über ihren Bau im festen Zustand, über die räumlichen Verhältnisse in Salzkristallen, weitgehend unterrichtet sind, sowie dass wir ihr Verhalten in (verdünnten wässerigen) Lösungen bzw. ihren Zustand in dieser gelösten Form genau beschreiben können, — doch tritt schon eine Beschränkung unserer Kenntnisse ein, wenn wir von den verdünnten zu sogenannten konzentrierten wässerigen Lösungen übergehen, und noch offensichtlicher wird das Versagen unserer Theorien, wenn wir das Wasser als Lösungsmittel durch die nichtwässerigen Solventien ersetzen, denn dann weichen auch die verdünnten Lösungen von den

theoretischen Forderungen ab. Noch unsicherer wird unser Urteil, wenn wir das fremde Lösungsmittel ausschliessen und die Salze im geschmolzenen Zustand erfassen sollen. Wie ist der innere Bau solcher Schmelzen? Als heteropolare Verbindungen bilden die Salze, z. B. vom Typus MX, Ionengitter; beim Schmelzen werden die letzteren zerstört, die elektrisch entgegengesetzt geladenen Bausteine des Kristalls erscheinen als Kationen M^+ und Anionen X^-. Die Schmelze enthält daher Ionen und gibt Ionenreaktionen ähnlich wie in den Lösungen, und wie in Lösungen erweisen sich die geschmolzenen Salze auch als gute Leiter des elektrischen Stromes.

Eine Reihe von Fragen tritt sogleich an uns heran: der Hinweis auf das ähnliche Verhalten der gelösten Salze mit den geschmolzenen stellt uns vor die Frage nach dem Dissoziationsgrad dieser geschmolzenen Salze; ist eine vollständige Ionenspaltung eingetreten oder existieren in der Schmelze neben freien Ionen noch grössere oder kleinere Molekularkomplexe mit Gitterstruktur, die sich aus dem Kristallgitter teilweise in die Schmelze hinübergerettet haben?[1]). Nimmt man nicht auch in den Lösungen, zumal im Falle der Medien mit geringer Dielektrizitätskonstante (z. B. Benzol, Chloroform usw.) solche Molekülkomplexe an, und zwar auf Grund der zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen[2]) typischer binärer Salze in diesen Medien? Besteht nicht zwangsläufig beim Schmelzpunkt dieser Salzkristalle ein Gleichgewicht: [flüssiger Kristall] $\rightleftarrows$ Kationen + Anionen?

Lassen wir diese Annahme vorläufig gelten, dann erscheint uns ein geschmolzenes Salz als ein Gemisch oder eine Lösung von stofflich gleichen, aber in ihrer Molekulargrösse und in ihrem Dissoziationszustand verschiedenen Molekeln, Molekularkomplexen, Ionen und Ionenassoziationen. Wenn nun für Lösungen in Wasser usw. die Ionen nicht ohne „Hüllen" gedacht, bzw. diese Ionen als „solvatisiert" angesehen werden, wobei z. B. in Wasser[3]) das Kaliumion als $(K^+ + 2H_2O)$ oder das Natriumion als $(Na^+ + 3\,^1/_2 H_2O)$ betrachtet wird, wie ist dann dasselbe Kalium- oder Natriumion in der Salzschmelze von $NaCl$ und KCl solvatisiert?

Suchen wir nach physikalischen Tatsachen, welche diese Annahme der gleichzeitigen Existenz von Ionen neben Molekularkomplexen

---

[1]) Vgl. auch Ghosh, Z. physikal. Ch. **98**, 211. 1921. [2]) P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungen, S. 20ff., 300ff. 1923. [3]) H. Ulich, Z. Elektrochem. **36**, 505. 1930.

stützen könnten, so wäre der Hinweis auf die Temperaturkoeffizienten K der molaren Oberflächenenergie

$$K = \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = \frac{\Delta[\gamma \cdot (V)^{2/3}]}{\Delta t}$$

zulässig. Für nichtassoziierte Verbindungen haben RAMSAY und SHIELDS[1]) den nahezu konstanten Wert $K = 2 \cdot 121$ festgestellt.

An einer Schar von binären Salzen hatte ich[2]) seinerzeit zeigen können, dass diese niedrig (gegen 100°) schmelzenden Stoffe einen von dem normalen Wert abweichenden Temperaturkoeffizienten K haben, und zwar:

Salz:	$N(C_5H_{11})_4J$	$\left(N\begin{smallmatrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{smallmatrix}\right)HBr$	$\left(N\begin{smallmatrix}(C_2H_5)_2\\H\end{smallmatrix}\right)HNO_3$	$\left(N\begin{smallmatrix}C_2H_5\\H\\H\end{smallmatrix}\right)HNO_3$
	tetraalkyl.	trisubstit.	bisubstit.	monosubstit.
K bei 100°:	1·77	1·60	0·80	etwa 0·4 bis 0·5

D. h. das tetraalkylierte Salz nähert sich mit seinem K-Wert am ehesten den nichtassoziierten Verbindungen, während das monoalkylierte am meisten davon abweicht bzw. am meisten assoziiert erscheint.

Nun haben andererseits die Leitfähigkeitsmessungen der verschiedenen tetra- bis monoalkylierten Salze in nichtwässerigen Lösungen eindeutig gezeigt, dass diese typischen und in wässerigen Lösungen gleich stark dissoziierten Salze tatsächlich sich in starke, mittelstarke und schwache Salze aufteilen lassen[3]). Die gleiche Differenzierung ergab sich bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten[4]) der betreffenden Salze in nichtwässerigen Lösungen. Und ebenso hatten ausgedehnte (osmotische) Molekulargewichtsbestimmungen[5]) in den verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln ein ganz verschiedenes Verhalten dieser binären Salze ergeben bzw. zu einem wesentlich von dem Alkylierungsgrad abhängigen Mole-

---

[1]) RAMSAY und SHIELDS, Z. physikal. Ch. **12**, 433. 1893. [2]) P. WALDEN, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1914**, 405ff. Als Molekulargewicht ist das theoretische Formelgewicht des Salzes genommen worden. [3]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 45. 1930. WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 1. 1931. [4]) P. WALDEN, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1912**, 305, 1055. WALDEN, ULICH und WERNER, Z. physikal. Ch. **115**, 177. 1925. **116**, 261. 1925. WALDEN und WERNER, Z. physikal. Ch. **124**, 405. 1926. **129**, 389, 404. 1927. [5]) P. WALDEN, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1915**, 235, 509, 1485. Z. physikal. Ch. **94**, 295ff. 1920. Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Dresden 1923.

kulargewicht und zu verschiedenen Polymerie- oder Assoziationsgraden geführt. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass diese typischen (binären) starken Salze verschieden stark sind und eine Abstufung von sehr stark bis sehr schwach aufweisen. Wenn sie aber mittelstark oder schwach, d. h. mässig oder wenig dissoziiert sind, in welcher Form existiert dann der undissoziierte Anteil?

Grundsätzlich werden wir sagen können, dass neben den beiden Grenzformen der Gitterstruktur, dem Ionengitterbau für typisch heteropolare Stoffe und den Molekelgittern für alle homöopolaren Verbindungen, alle denkbaren Zwischenstufen möglich und existenzfähig sind. Diese Zwischenformen werden dann im geschmolzenen Zustand neben assoziierten und undissoziierten Einzelmolekeln auch freie Ionen bilden, d. h. wir werden in solchen Salzschmelzen ähnliche Verhältnisse annehmen können, wie sie in wässerigen Lösungen von organischen Säuren und von Halbelektrolyten angenommen werden.

Die eigenartige Differenzierung der typischen Ammoniumsalze in starke und schwache Elektrolyte kehrt in anderer Weise bei den Alkalisalzen wieder, wenn man z. B. ein und dasselbe Kation an die verschiedenen Halogenionen, oder die verschiedenen Alkalimetallionen an ein und dasselbe Anion bindet. So haben wir z. B. in Methyläthylketon[1]) bei 25° und $v = 1000$ Liter die folgenden klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty}$:

$$\begin{array}{cccc} Li\text{-Pikrat} < & Na\text{-Pikrat} < & K\text{-Pikrat} < & N(C_2H_5)_4\text{-Pikrat} \\ \alpha = \frac{44{\cdot}1}{118{\cdot}2} = 0{\cdot}373 & \frac{61{\cdot}3}{124} = 0{\cdot}495 & \frac{83{\cdot}8}{133} = 0{\cdot}630 & \frac{113{\cdot}4}{142{\cdot}8} = 0{\cdot}794. \end{array}$$

Die Dissoziationsgrade α steigen also in der Reihenfolge

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < N(C_2H_5)_4^+.$$

Diese in wässerigen Lösungen gleich starken Salze sind hier in Salze ganz verschiedener „Stärke“ differenziert worden, indem die α-Werte von 0·373 bis 0·794 auseinander gestreckt erscheinen. Im Falle des gleichen Kations bei verschiedenen Halogenionen, z. B. bei $NaCl \rightarrow NaBr \rightarrow NaJ$, ist in solchen differenzierenden Lösungsmitteln der Dissoziationsgrad α = Chlorid < Bromid < Jodid.

---

[1]) P. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 27. 1931.

Seinerzeit hatte JAEGER[1]) die Temperaturkoeffizienten K der molaren Oberflächenenergie auch für die Halogensalze der Alkalimetalle bestimmt und folgendes gefunden:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+
Cl^-	0·47	0·48	0·68	1·02
Br^-	—	0·53	0·76	0·77
J^-	—	0·3 bis 0·6	1·58	0·95

Sämtliche Salze haben einen geringeren K-Wert, als für die normalen Stoffe (im Durchschnitt mit $K = 2{\cdot}121$) festgestellt worden ist, sie erscheinen daher hier, bei den bis zu $t = 1000°$ hinaufreichenden Schmelztemperaturen, ebenso assoziiert, wie unsere vorhin angeführten und bei 100° schmelzenden Salze mit den substituierten Ammoniumkationen. Ausserdem ist aber noch eine Analogie mit dem Verhalten in Lösungen bemerkenswert. Denn 1. bei gleichem Anion steigen die K-Werte in der Reihenfolge $Li^+ < Na^+ < K^+$ ($< Rb^+$) und 2. bei gleichem Kation wachsen die K-Werte von $Cl^- < Br^- < J^-$.

Es besteht ein sichtbarer Parallelismus im Verhalten dieser Salze zwischen ihrer Dissoziation (in differenzierenden Lösungsmitteln) und den K-Werten, welche einen Abbau der assoziierten Molekeln zu einfacheren Komponenten anzeigen, d. h. dem Salz mit der grösseren Dissoziation in Ionen (im gelösten Zustand) entspricht auch die grössere Tendenz zur Entassoziation oder Dissoziation in weniger assoziierte Komponenten (im Schmelzfluss), und umgekehrt.

Die Anwendbarkeit der RAMSAY-SHIELDSschen Methode auf so hochschmelzende und eigenartige Stoffe, wie die Salze es sind, kann Zweifeln unterworfen werden (vgl. F. M. JAEGER, loc. cit.), da diese Methode implicite die Gültigkeit des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände auch für geschmolzene Salze zur Voraussetzung hat. Diese Bedenken müssen aber fallen gelassen werden, nachdem LORENZ und HERZ[2]) nachweisen konnten, dass das Gesetz der korrespondierenden Zustände seine Gültigkeit sowohl für Nichtelektrolyte und Halbelektrolyte, als auch für geschmolzene typische Salze hat. Es ergab sich für das Verhältnis:

[1]) JAEGER, Z. anorg. Ch. **101**, 177ff. 1917. [2]) R. LORENZ und W. HERZ, Z. anorg. Ch. **117**, 103. 1921. **120**, 323. 1922. R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 22ff. Halle 1922.

		Organische Stoffe	Salze (Alkalihalogeniden)
$\frac{\text{Absolute Schmelztemperatur}}{\text{Absolute Siedetemperatur}}$	=	0·64	0·60 (Jodide) bis 0·639 (Fluoride), P. WALDEN [1])
$\frac{\text{Molvolumen beim Schmelzpunkt}}{\text{Molvolumen beim Siedepunkt}}$	=	0·855	0·83 (Alkalihalogenide), LOR. u. HERZ
$\frac{\gamma \text{ beim Siedepunkt}}{\gamma \text{ beim Schmelzpunkt}}$	=	0·53	0·58 (bzw. 0·52 für die Alkalihalogenide), LOR. u. HERZ

(γ = Oberflächenspannung)

Die geschmolzenen (heteropolaren) Salze verhalten sich zwischen Schmelztemperatur und Siedetemperatur übereinstimmend wie die flüssigen homöopolaren, monomolekularen, organischen Stoffe, sie sind also direkt vergleichbar mit den organischen Lösungsmitteln. Sie gleichen einander auch im Verhalten oberhalb des Siedepunktes, indem beide Stoffklassen normale Dampfdichten und einfache Molekeln (also etwa $NaCl$-Molekeln und CCl_4-Molekeln) ergeben. Trotz dieser Gleichartigkeit besteht aber für jede der beiden Klassen die Grundverschiedenheit: die eine, die Salzklasse, umschliesst die typischen Elektrolyte im geschmolzenen und gelösten Zustand, die andere Klasse stellt die organischen Stoffe dar, die weder flüssig noch in Lösungen zur Ionenbildung neigen.

[1]) Nachfolgend gebe ich einige Beispiele:

	Absoluter Schmelzpunkt T_{Smp}	Absoluter Kochpunkt T_{Kp}	$\frac{T_{Smp}}{T_{Kp}}$
$Zn(C_2H_5)_2$	234	390·3	0·60
$SiCl_4$	205	330	0·62
$SnCl_4$	240	387	0·62
$NaCl$	1073	1703	0·63
KCl	1041	1690	0·62
$NaBr$	1033	1666	0·62
KBr	1021	1653	0·62
Metall. Calcium Ca .	1082	1712	0·63
KF	1133	1773	0·639
NaF	1261	1973	0·639
KJ	966	1604	0·60
NaJ	934	1573	0·594
$RbBr$	954	1624	0·59
$RbCl$	986	1656	0·596

Ionenspaltung und Dissoziationsgrad geschmolzener binärer Salze.

Die hohe elektrische Leitfähigkeit, z. B. der geschmolzenen Alkalinitrate und Halogenverbindungen, spricht augenscheinlich zugunsten einer erheblichen Ionenspaltung dieser Salzschmelzen. Allerdings muss man hier des Hinweises gewärtig sein, dass diese hohe Leitfähigkeit auch eine Folge des v. GROTTHUSSschen Mechanismus der elektrolytischen Leitung sein könnte, da ja die Salzschmelze, z. B. des KCl, als eine Lösung von ionisiertem KCl ($\rightarrow K^{+} + Cl^{-}$) in dem Lösungsmittel KCl mit den gleichen Ionen betrachtet werden kann. Sieht man vorläufig hiervon ab, so treten wesentlich die folgenden Probleme entgegen:

1. Wie gross ist der Dissoziationsgrad z. B. der geschmolzenen binären Alkalisalze?

2. Wie beeinflusst die Temperatur Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad?

3. Welches sind die Ionen, wenn in der Schmelze Assoziation und Solvatation angenommen werden?

4. Welche Beweglichkeit kommt den einzelnen Ionen in den Salzschmelzen zu?

Mit der Beantwortung dieser Fragen hat sich eine grosse Schar von Experimentatoren beschäftigt. In chronologischer Reihenfolge seien die Namen genannt: F. ARNDT[1]), R. LORENZ[2]), GOODWIN und MAILEY[3]), RASCH und HINRICHSEN[4]), BENRATH und WAINOFF[5]), TUBANDT und LORENZ[6]), WALDEN[7]), GHOSH[8]), JAEGER und KAPMA[9]),

---

[1]) FR. ARNDT (und GESSLER), Z. Elektrochem. **12**, 337. 1906. **13**, 509, 578, 809. 1907. **14**, 662, 665. 1908. **30**, 12. 1924. Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2937, 3612. 1907.
[2]) R. LORENZ und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **59**, 17, 244. 1907. **61**, 468. 1909. **79**, 63. 1912. **82**, 616. 1913. NERNST-Festschrift, S. 226. Halle 1912. Z. anorg. Ch. **51**, 71. 1907. **52**, 41. 1907. LORENZ und KAUFLER, Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1909. R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 265ff. Halle 1922.
[3]) GOODWIN und MAILEY, Physic. Rev. **25**, 469. 1907. **26**, 28. 1908.
[4]) RASCH und HINRICHSEN, Z. Elektrochem. **14**, 41, 46. 1908.
[5]) BENRATH und WAINOFF, Z. physikal. Ch. **77**, 257. 1911. Siehe auch **64**, 693. 1908. **99**, 57. 1921.
[6]) TUBANDT und LORENZ, Z. physikal. Ch. **87**, 513. 1914.
[7]) WALDEN, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1914**, 405. Z. anorg. Ch. **113**, 122. 1920.
[8]) GHOSH, J. chem. Soc. London **117**, 823. 1920.
[9]) J. M. JAEGER und KAPMA, Z. anorg. Ch. **113**, 27. 1920.

BILTZ, VOIGT und KLEMM[1]), WALDEN, ULICH und BIRR[2]), G. v. HEVESY[3]), RABINOWITSCH[4]).

Zu 1. Einig sind alle Autoren, dass in den Schmelzen der typischen binären Salze eine Ionenspaltung vorhanden ist. Der Grad der Dissoziation wird aber verschieden geschätzt, und zwar:

a) eine totale Dissoziation (ARNDT, 1907), alle Ionen sind frei (GHOSH, 1920), vermutlich vollständig (R. LORENZ, 1922), praktisch vollständig bei den Alkalimetallhalogeniden (W. BILTZ und KLEMM, loc. cit., S. 288, 1926); fest, flüssig und gelöst — totale Ionisation (BJERRUM, 1929).

b) eine partielle Dissoziation (R. LORENZ, 1907), zu erheblichem Betrag[5]), daneben aber assoziierte Alkalichloride (JELLINEK, 1925)[5]);

c) ob partiell oder total, nicht einwandfrei zu entscheiden, (da Komplexe vorhanden, WALDEN, 1914, F. M. JAEGER und KAPMA, 1920)

d) die Antwort kann nicht allgemein für „Salze" gelten, sondern muss individuell, von Salz zu Salz, verschieden lauten, denn auch für binäre Salze gibt es Abstufungen zwischen starken bis zu schwachen (WALDEN), und zwar sind die geschmolzenen Pikrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen praktisch total dissoziiert, während die Pikrate der mono-, di- und trialkylierten nur eine teilweise Dissoziation besitzen (WALDEN, ULICH und BIRR, 1927).

Zu 2. Die Temperaturänderungen bewirken nur eine unbedeutende Änderung des Dissoziationsgrades (LORENZ, GOODWIN und MAILEY, JAEGER, BILTZ und KLEMM — bei den besten Leitern).

Zu 3. Stillschweigend scheint meistenteils angenommen zu werden, dass es z. B. die freien Metallkationen und die freien Halogenionen sind, die in der Salzschmelze vorkommen (siehe auch LORENZ, 1922). Für die typischen Salze in schlechtionisierenden Medien erscheint die Existenz von elektrisch geladenen Bruchstücken der Kristallmolekeln wahrscheinlich[6]). In der Salzschmelze und Lösung kann man Bruchstücke des Kristallgitters mit einer mehrfachen elektrischen Ladung

---

[1]) BILTZ und VOIGT bzw. KLEMM, Z. anorg. Ch. **126**, 39. 1923. **131**, 22. 1239. **133**, 277, 306, 312. 1924. **152**, 225. 1926. **152**, 235, 252, 267, 295. 1926. [2]) WALDEN, ULICH und BIRR, Z. physikal. Ch. **130**, 495. 1927. **131**, 1, 21, 31. 1927. Siehe auch ULICH und BIRR, Z. angew. Ch. **41**, 1141. 1928. [3]) G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928. [4]) M. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 345. 1930. [5]) K. JELLINEK, Z. Elektrochem. **31**, 543. 1925. [6]) WALDEN, Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln, S. 301. Dresden 1923.

annehmen [Lowry[1])]. Steigt man im periodischen System von Gruppe I zu Gruppe IV auf, so muss man „mit einem Nebeneinander von Molekülen und Ionen rechnen" (Biltz und Klemm, 1926). — Von der Assoziation wird im allgemeinen abgesehen (Jaeger, Lorenz).

Zu 4. Die Einzelbeweglichkeiten sind nicht bestimmbar. Doch zeigt die Reihe der Alkalimetallchloride das Abnehmen des Leitvermögens mit zunehmender Masse, also auch mit wachsendem Querschnitt der Kationen (Biltz und Klemm, loc. cit., S. 288, 1926).

Die Frage nach den die Dissoziation bestimmenden Kräften lassen wir absichtlich ausserhalb unserer Diskussion; wir meinen, dass das Tatsachenmaterial für die Salzschmelzen noch weiter entwickelt werden muss, um ausreichende Unterlagen für die Theorie zu liefern[2]).

Leitfähigkeitswerte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, Viscosität und Molekulargrösse.

Fr. Kohlrausch hat zuerst (1901) einen interessanten Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten α in der Gleichung

$$l_t = l_0[1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2]$$

und der Beweglichkeit l der verschiedenen einwertigen Elementionen in wässerigen Lösungen entdeckt, die durch einander bestimmt sind: „Einem grösseren l entspricht ein kleineres α, und die beiden Grössen, als Abszisse und Ordinate gezeichnet, liefern einen regelmässigen Kurvenzug ..."[3]). Diese nach Kohlrausch „unerwartete Tatsache" konnte ich (1905) alsdann unabhängig, in umgekehrter Erscheinungsform, in verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln für einen gegebenen Elektrolyten auffinden. Für das „Normalsalz" $N(C_2H_5)_4J$ in etwa 20 verschiedenen organischen Lösungsmitteln ergab sich, dass der Temperaturkoeffizient c der molaren Leitfähigkeit λ_∞ bei unendlicher Verdünnung, bzw. der einwertigen Ionen, eine Funktion der Beweglichkeit der Ionen selbst ist, und zwar ergab sich die angenäherte Beziehung $\lambda_\infty \cdot c = 1{\cdot}3 = \text{const}$[4]).

Es waren dann Rasch und Hinrichsen[5]), die an der Hand der

---

[1]) T. M. Lowry, Trans. Farad. Soc. **23**, 508. 1927. [2]) Zur Theorie vgl. K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **37**, 262. 1931. Z. physikal. Ch. (A) **140**, 464. 1929. [3]) Fr. Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1026. 1901. Z. Elektrochem. **14**, 129. 1908. [4]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **54**, 227. 1905/6. [5]) E. Rasch und F. W. Hinrichsen, Z. Elektrochem. **14**, 48. 1908. Siehe auch Kohlrausch, Z. Elektrochem. **14**, 129. 1908.

KOHLRAUSCHschen Ionenbeweglichkeiten l und deren Temperaturkoeffizienten c, insbesondere für die einwertigen Kationen in wässerigen Lösungen, die Konstanz des Produkts $c \cdot \log l = \text{const}$ ($= 0{\cdot}0391$) nachwiesen.

Die deutliche lineare Abhängigkeit des molaren oder äquivalenten Leitvermögens von der Temperatur für Salzschmelzen heben auch F. M. JAEGER und KAPMA[1]) (1920) hervor, und sie unterstreichen zuerst die Tatsache: „Bei den Nitraten der Alkalimetalle steigt der Temperaturkoeffizient der molekularen Leitfähigkeit offenbar mit abnehmendem Atomgewicht des Metalls; bei den Halogeniden des Kaliums ebenso mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens," diese Beziehung konstatieren sie auch bei den Halogeniden des Silbers.

In Zusammenfassung und Erweiterung all dieser Tatsachen hat W. BILTZ[2]) (1924) dann den Satz geprägt: „(Es) ist der Temperaturkoeffizient aller Elektrolyte in erster Linie durch den Absolutbetrag ihres Leitvermögens bedingt, weitgehend unabhängig von der Stoffart und weitgehend unabhängig davon, ob Schmelzen, Lösungen, amorphe oder kristallisierte Stoffe vorliegen." Die Frage, wovon der Absolutbetrag des Leitvermögens selbst bestimmt wird, ist hier nicht berührt worden.

Der Weg, den ich schon vor längerer Zeit auf dem Gebiete der nichtwässerigen Lösungen beschritten hatte, nämlich die Untersuchung des Verhaltens von grossionigen (binären) Elektrolyten, erschien mir auch für die Frage nach dem Zustand der Salzschmelzen nicht ganz aussichtslos. Die Elektrolyte mit grossen Ionen stellen von vornherein gewisse Vorteile dar, und zwar: 1. die Solvatation solcher grossen Ionen kann ausser Betracht gelassen werden; 2. die elektrostatischen Beeinflussungen können als gering angenommen werden, da infolge der Grösse der Ionen die elektrostatischen Feldwirkungen $\left(\varepsilon = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot r^2}\right)$ bei grossen r-Werten schwach werden; 3. die innere (mechanische) Reibung r wird daher auch nicht eine wesentliche elektrostatische Beeinflussung erfahren; 4. die Versuchstemperatur kann infolge der relativ niedrigen Schmelztemperatur solcher grossionigen binären Salze ebenfalls niedrig sein, und zwar $t \sim 100°$, wodurch 5. eine experimentelle Annäherung der Leitfähigkeitswerte der Lösungen mit den Schmelzen und ein direkter Vergleich

[1]) JAEGER und KAPMA, Z. anorg. Ch. **113**, 57ff. 1920. [2]) W. BILTZ, Z. anorg. Ch. **133**, 306. 1924.

beider Zustände ermöglicht zu sein schien, insbesondere, wenn die gleichen Salze in Lösungen und im Schmelzfluss miteinander verglichen werden konnten.

Seinerzeit hatte ich für den Normalelektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden (1906), dass wohl in erster Reihe die Viscosität η des Solvens massgebend für den Zahlenwert des Äquivalentleitvermögens λ ist, bzw. dass in grosser Annäherung der Grenzwert der Leitfähigkeit λ_∞ umgekehrt proportional der Viscosität η des betreffenden Lösungsmittels ist, oder $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$[1]). Gleichzeitig fand ich eine Beziehung zwischen der Diffusionskonstante K und dem Molekulargewicht M eines Stoffes und der Viscosität η des Mediums, in welchem die Diffusion stattfindet: $K \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = \text{const}$[2]). Von der Diffusionskonstante der Nichtelektrolyte bin ich zur Ionenbeweglichkeit in Lösung übergegangen und habe für wässerige und nichtwässerige Lösungen die Beziehung gefunden, dass sowohl die Einzelionenbeweglichkeit l als auch die Grenzleitfähigkeit λ_∞ in einem gegebenen Lösungsmittel umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molargewicht M ist: $l \cdot \sqrt{M_{\text{Ion}}} = \text{const}$ bzw. $\lambda_\infty \cdot \sqrt{M} = \text{const}$, sowie dass in verschiedenen Lösungsmitteln und bei genügend grossen (nichtsolvatisierten) Ionen und Molekeln annähernd die Gleichung gilt:

$$l \cdot \eta \cdot \sqrt{M_{\text{Ion}}} = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_\infty \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = \text{const}.$$

Damit war ein quantitativer Zusammenhang zwischen den Absolutwerten von l und λ_∞ und der Masse der grossen Ionen gegeben[3]).

Der nächste Schritt war nun, von den unendlich verdünnten Lösungen der grossionigen starken Salze zu den lösungsmittelfreien Salzschmelzen eine Brücke zu schlagen. Eine Vergleichsmöglichkeit war nur dann naheliegend, wenn vorausgesetzt wurde, dass in jenen verdünnten Lösungen und in den Salzschmelzen die betreffenden Elektrolyte hinsichtlich des Leitfähigkeitsmechanismus sowie der Ionenspaltung in ähnlichen oder übereinstimmenden Zuständen sich befinden. Zuerst wurden die seinerzeit von uns auf ihre Leitfähigkeit untersuchten niedrig schmelzenden Pikrate auf den Temperaturkoeffizienten c gemäss der Gleichung $\lambda_t = \lambda_I[1 + c(t - t_I)]$ geprüft; um einen

---

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **55**, 246. 1906. [2]) P. Walden, Z. Elektrochem. **12**, 77. 1906. [3]) P. Walden, Z. Elektrochem. **26**, 65. 1920. Siehe auch Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 171. 1924.

Vergleich mit dem starken Normalsalz $N(C_2H_5)_4 . J$ in den Lösungen zu haben, wurden die Pikrate der starken tetraalkylierten Ammoniumbasen gewählt. Für das Temperaturintervall $t = 140°$ bis 200° bis 210° ergaben sich nach der Gleichung $\lambda_t = \lambda_{140}[1 + c(t - 140)]$ annähernd die folgenden c-Werte:

Pikrate	M	λ_{140}	c	$\lambda_{140} \cdot c$ = const	$c \cdot \log \lambda$
1. $N(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2 . OC_6H_2(NO_2)_3$.	386·2	4·654	0·0238	0·111	0·0159
2. $N(C_2H_5)_3(C_3H_7)$-Pi	372·2	4·50	0·0242	0·109	0·0158
3. $N(CH_3)_2(C_3H_7)_2$-Pi	358·2	4·386	0·0248	0·109	0·0159
4. $N(CH_3)(C_3H_7)_3$-Pi	386·2	4·26	0·02602	0·111	0·0164
5. $N(C_2H_5)(C_3H_7)_3$-Pi	400·2	4·25	0·0262	0·111	0·0165
6. $N(C_3H_7)_4$-Pi	414·3	4·10	0·0272	0·111	0·0166
7. $N(C_4H_9)_4$-Pi	470	3·45	0·0310	0·107	0·0166
8. $N(C_5H_{11})_4$-Pi	526·4	2·92 (150°)	0·034	(0·100)	(0·0158)
				Mittel: **0·110**	0·0162

Augenscheinlich hängt der Temperaturkoeffizient c der molaren Leitfähigkeit λ von der Grösse der letzteren ab, und die molare Leitfähigkeit λ wird ihrerseits bedingt durch die Symmetrie des Ionenbaues (z. B. der Kationen im Beispiel 1 und 4) und die Masse bzw. das Molargewicht M der Salze $\left(\text{und deren Molarvolumen } V = \frac{M}{d}\right)$: Mit zunehmendem Molargewicht M fällt im allgemeinen die Molarleitfähigkeit λ, und mit fallender Molarleitfähigkeit λ steigt deren Temperaturkoeffizient c, wobei das Produkt aus beiden $\lambda_{140} \cdot c \sim$ const, im Mittel 0·110 ist. Auch der Ausdruck $c \cdot \log \lambda$ (Rasch und Hinrichsen) zeigt eine genügende Konstanz für die verschiedenen Salze.

Von den hochkomplexen Pikraten und dem niedrigen Temperaturniveau gehen wir zu den einfachst gebauten Alkalihalogeniden MX und zu den hohen Schmelztemperaturen $t = 600°$ bis 1000° über. In diesem Salztypus liegen temperaturbeständige starke Elektrolyte vor, die innerhalb weiter Temperaturgrenzen im geschmolzenen Zustand untersucht worden sind. Als Mitteltemperatur haben wir $t = 800°$ gewählt und nach der Gleichung $\lambda_t = \lambda_{800}[1 + c(t - 800)]$ die folgenden Temperaturkoeffizienten c berechnet, — gleichzeitig haben wir die nach unserer Gleichung für verschiedene t-Werte berechneten Leitfähigkeiten λ_{ber} den experimentell gefundenen λ_{gef} gegenübergestellt (die fettgedruckten t sind die Schmelztemperaturen):

Alkalihalogenide	M	Temperaturgebiet	Leitfähigkeit $\lambda_t = \lambda_{800}[1 + c(t - 800)]$	bei t^0	λ_{ber}	λ_{gef}
LiCl	42·4	$t =$ **606** bis 1000°	$\lambda_t = 196[1 + 0{\cdot}000782\ (t - 800^0)]$	606	165	165 Biltz
				702	181·0	181 „
NaCl	58·46	$t =$ **800** „ 1000°	$\lambda_t = 133{\cdot}2[1 + 0{\cdot}00115\ (t - 800^0)]$	800	133·2	133·5 „
				950	156·2	156 „
KCl	74·56	$t =$ **768** „ 1035°	$\lambda_t = 108{\cdot}3[1 + 0{\cdot}00142\ (t - 800^0)]$	900	123·7	123·5 „
				800	108·3	108 „
		(778)	[= 115·4 (F. M. Jaeger)]	768	103·4	103·5 „
						(107·2 Jaeger)
				778	105·2	105 Biltz
RbCl	120·9	$t =$ **726** bis 915°	$\lambda_t = 92\ [1 + 0{\cdot}00167\ (t - 800^0)]$	726	80·6	80·2 „
				819	94·9	95·2 „
				915	109·7	109 „
CsCl	168·3	$t =$ **645** „ 831°	$\lambda_t = 91\ [1 + 0{\cdot}00168\ (t - 800^0)]$	660	69·6	69·1 „
				722	79·1	78·9 „
				831	95·7	96·1 „
KBr	119·02	$t =$ **728** „ 860°	$\lambda_t = 100{\cdot}5[1 + 0{\cdot}00152\ (t - 800^0)]$	760	94·4	94·5 „
				860	109·7	110 „
				728	89·5	90 „
						(85·9 Jaeger)
KJ	166·02	$t =$ **682** „ 1000°	$\lambda_t = 101{\cdot}2[1 + 0{\cdot}00151\ (t - 800^0)]$	682	83·1	82·8 Jaeger
				800	101·2	101·0 „
				1000	131·8	132 „
NaBr	102·92	$t =$ **740** „ 900°	$\lambda_t = 138\ [1 + 0{\cdot}00111\ (t - 800^0)]$	740	128·8	129 Biltz
				850	145·7	147 „
				900	153·3	154 „

Die auf die mittlere Temperatur $t = 800^\circ$ bezogenen Molarleitfähigkeiten λ stehen wiederum in einer sichtbaren Abhängigkeit von den Temperaturkoeffizienten c, und zwar:

	LiCl	*NaCl*	*KCl*	*RbCl*	*CsCl*	*NaBr*	*KBr*	*KJ*	
$\lambda_{800} =$	196	133·2	108·3	92	91	138	100·5	101·2	
$c =$	0·000782	0·00115	0·00142	0·00167	0·00168	0·00111	0·00152	0·00151	
$\lambda_{800} \cdot c =$	**0·1533**	**0·1532**	**0·1538**	**0·1536**	**0·1529**	**0·1532**	**0·1528**	**0·1528**	Mittel: **0·1532**

Wir finden demnach für alle Alkalichloride (-bromide und -jodide) im Schmelzfluss die Regel

$$\lambda_{800} \cdot c = 0{\cdot}1532 = \text{const},$$

d. h. der Zahlenwert der Molarleitfähigkeit λ bei $t = 800^\circ$ ist umgekehrt proportional dem Temperaturkoeffizienten c

und die Gleichung $\lambda_t = \lambda_{800}[1 + c \cdot (t - 800)]$ gilt für $t = 600°$ bis 800° bis 1000°.

Die Gleichartigkeit des Verhaltens und die strenge Gültigkeit der Beziehung darf man wohl als einen neuen Hinweis auf die Übereinstimmung der Zustände dieser Salze von ihren Schmelztemperaturen aufwärts bis zu $t = 1000°$ bewerten.

Wie bei den oben erwähnten Pikraten im Schmelzfluss, so ist auch hier eine Abhängigkeit der λ-Werte von der Molekulargrösse M der einzelnen Salze offensichtlich. Gehen wir von den Schmelzpunkten als den übereinstimmenden Temperaturen aus und ordnen die Chloride nach abfallenden Leitfähigkeitswerten λ, so erhalten wir die folgende Tabelle:

	$LiCl$	$NaCl$	KCl	$RbCl$	$CsCl$	$KCl \rightarrow$	$KBr \rightarrow$	KJ
λ_{Smp} =	165	133	103·5 (107·2)	80·6	69	(107·2)	90 (85·9)	82·8
M =	42·4	58·46	74·56	120·9	168·3	74·56	119·02	166·02
$\lambda \cdot \sqrt{M}$ =	1074	1019	894 (926)	886	895	926	982 (937)	1067

Mittelwert: $\lambda \cdot \sqrt{M} = 965$.

Bei gleichbleibendem Chlorion ist die Äquivalentleitfähigkeit λ am grössten bei dem leichtesten (kleinsten) Lithiumkation, am geringsten bei dem schwersten Caesiumkation, und bei ein und demselben Kaliumkation nimmt ebenfalls der λ-Wert ab mit zunehmendem Atomgewicht der Anionen $Cl^- > Br^- > J^-$. In diesen homologen Reihen ist also die Abhängigkeit der λ-Werte von der Masse[1]) der Salze augenscheinlich, und zwar ist λ in grosser Annäherung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht M. Dieses Verhalten der geschmolzenen Alkalihalogenide steht im Gegensatz zu dem Verhalten derselben Kationen und Anionen in allen bisher untersuchten Lösungsmitteln: die nächstliegende Deutung für dieses unterschiedliche Verhalten ist wohl das Nichtvorhandensein von Assoziation und Solvatation im Schmelzfluss bei den hohen Temperaturen, während in den Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Solvat- und Komplexbildung Platz greifen.

[1]) Dass in den Salzschmelzen die Solvatation fortfällt und nunmehr der Masseneinfluss der Ionen deutlich hervortritt, hat F. Arndt (Z. Elektrochem. **13**, 812. 1907) betont; die gleiche Tatsache hoben auch W. Biltz und W. Klemm (Z. anorg. Ch. **152**, 288. 1926) hervor.

Einfluss der Viscosität der Salzschmelzen und des Molekulargewichts der Salze.

Die obige Beziehung zwischen den λ-Werten und dem Molekulargewicht der Salze hat die für den Absolutwert der Leitfähigkeit mitbestimmende Viscosität η der Schmelze nicht berücksichtigt. Leider reicht das in der Literatur vorhandene Versuchsmaterial nicht aus, um für alle obigen Halogensalze die Korrektion der Leitfähigkeitsdaten λ auf die innere Reibung η der Salzschmelzen auszuführen. Wir müssen uns daher auf einige der Chloride beschränken und ihnen andere binäre Salze, für welche die λ- und η-Werte bestimmt sind, anschliessen. Als Vergleichstemperaturen wählen wir wiederum die Schmelzpunkte oder um gleiche Abstände von denselben entfernte Temperaturen der Salzschmelzen, und untersuchen nunmehr das Verhalten des Produkts $\lambda_{smp} \cdot \eta \cdot \sqrt{M}$.

Salz	M	t^0	Solvens	λ_t[1]	η_t[1]	$\lambda_t \cdot \sqrt{M}$	$\lambda_t \cdot \eta_t \cdot \sqrt{M}$
$(C_5H_{11})_4$-Pikrat	526·4	87 (90)	—	0·365	1·304	8·37	10·9
aNO_3	85·0	308	—	39·1	0·0292	361	10·5
aNO_3	85·0	412	—	65·0	0·0180	599	10·7
		442	—	70·0	0·0161	645	10·4
NO_3	101·1	458	—	56·5	0·0161	555	9·2
NO_3	101·1	350	—	36·8	0·0273	367	10·1
aOH	40·0	400	—	64·8	0·0280	410	11·4
ach Arndt u. Ploetz;		450	—	76·1	0·0220	481	10·6
umgerechnet)		500	—	88	0·0182	557	10·1
Cl	58·46	(800 + 125)	—	152	0·00915	1162	10·6
Cl.	74·56	(770 + 125)	—	123	0·0105	1062	11·1
l.	74·56	930	—	128—130	0·0092	1123	10·3
. . . .	74·56	306	H_2O	1092 $= \lambda_\infty$	0·00093	11600	10·8
O_3	101·1	306	H_2O	1085 $= \lambda_\infty$	0·00093	10910	10·2
						Mittel:	**10·49**

Das Ergebnis ist tatsächlich bemerkenswert: die Versuchstemperaturen schwanken zwischen den Schmelzpunkten **90°** bis **930°**; die miteinander verglichenen Molarleitfähigkeiten λ liegen zwischen **0·365** bis

---

[1]) Die Viscositäten η für die Nitrate und $NaCl$ sind von Dantuma (Z. anorg. Ch. **175**, 39. 1928) bestimmt worden; für KCl sind es die Werte von Lorenz (Z. physikal. Ch. **79**, 65. 1912). Die λ-Werte der Nitrate stammen von F. M. Jaeger (Z. anorg. Ch. **113**, 27. 1920), siehe auch Aten (Z. physikal. Ch. **78**, 1. 1912), die der Chloride von Biltz und Klemm (Z. physikal. Ch. **110**, 318. 1924).

1092; die Vergleichsobjekte sind binäre Salze, die teils zweiatomig, teils — in dem Pikrat $N(C_5H_{11})_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$ — aus 83 Atomen aufgebaut sind; alle diese enormen Unterschiede verschwinden, wenn wir die Viscositäten und die Massen (Molargewichte) mitberücksichtigen, denn das Produkt $\lambda_t \cdot \eta_t \cdot \sqrt{M}$ muss praktisch als konstant angesehen werden, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der physikalischen Daten in Betracht zieht. Dieses Produkt beträgt im Durchschnitt $\lambda_t \cdot \eta_t \cdot \sqrt{M} = 10{\cdot}49$. Beachtenswert ist hierbei der Umstand, dass sowohl die vollständig in wässeriger Lösung dissoziierten Salze (KCl und KNO_3), als auch die Salzschmelzen den gleichen Zahlenwert für das Produkt geben.

Einfluss der Viscosität und des Molekulargewichts in den Salzlösungen bei unendlichen Verdünnungen.

Um die Bedeutung und eventuell eine Deutung dieses praktisch konstanten Produkts $\lambda_{\mathrm{Smp}} \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = 10{\cdot}49$ zu ermöglichen, wollen wir nunmehr die Lösungen heranziehen. Wir können hierbei nach zwei Richtungen die Prüfung vornehmen, indem wir 1. ein gegebenes grossioniges (nichtsolvatisiertes) und ebenfalls starkes Salz in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenen η-Werten betrachten, und 2. verschiedene grossionige Salze mit aufsteigendem Molekulargewicht M mit Hilfe der Regel $\lambda \cdot \eta \sqrt{M}$ in beliebigen Lösungsmitteln als Vergleichsmaterial verwenden. Was diese Vergleiche besonders auszeichnet, ist nun die Tatsache, dass die λ-Werte die Grenzleitfähigkeiten λ_∞ in den betreffenden Lösungsmitteln darstellen, η also die Viscositäten der letzteren sind, und dass demnach das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta \cdot \sqrt{M}$ dem Zustand des vollkommen dissoziierten Salzes entspricht.

Mit Hilfe der Ergebnisse unserer eigenen Untersuchungen von Pikraten homologer tetraalkylierter Ammoniumbasen in nichtwässerigen Lösungsmitteln lässt sich die folgende Tabelle aufstellen.

Die Molekulargewichte der untersuchten Salze bewegen sich zwischen $M = 302{\cdot}1$ bis $526{\cdot}4$; die Grenzwerte der Leitfähigkeiten liegen zwischen $\lambda_\infty = 32$ bis $218{\cdot}6$, die Viscositäten der Lösungsmittel erstrecken sich von $\eta = 0{\cdot}002559$ bis $0{\cdot}01770$, — das Produkt $\lambda_\infty^t \cdot \eta^t \cdot \sqrt{M}$ jedoch schwankt nur zwischen $10{\cdot}26$ bis $10{\cdot}45$ bis $10{\cdot}60$, im Mittel $= 10{\cdot}39$. Man wird daher nicht fehlgehen, diese Beziehung zwischen Grenzwert λ_∞, Viscosität η und Molekulargewicht M für die

Salz	M	t^0	λ_∞^t	η^t	$\lambda_\infty^t \cdot \eta^t$	$\lambda_\infty^t \cdot \eta^t \cdot \sqrt{M}$
n CH_3OH: $N(C_2H_5)_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$[1] . . .	358·2	25	102·9	0·00546	0·562	10·63
$C_5H_{11}NH . OC_6H_2(NO_2)_3$[2] . .	314	25	106·8	0·00546	0·583	10·34
$C_5H_{11}NH . OC_6H(CH_3)(NO_2)_3$[2]	328	25	104·8	0·00546	0·572	10·36
n C_2H_5OH: $C_5H_{11}NH$-Pikrat[2].	314	25	53·2	0·01096	0·583	10·34
$C_5H_{11}NH$-Trinitrokresylat[2].	328	25	51·6	0·01096	0·566	10·25
$N(C_2H_5)_4$-Pikrat[1]	358·2	25	51·5	0·01096	0·564	10·68
					Mittel:	**10·43**
$N(CH_3)_4$-**Pikrat**[3]	—	25	—	—	—	$0·586\sqrt{302·1}$
In Äthylalkohol	—	—	53·4	0·01096	0·585	
„ **Aceton**	—	—	187·0	0·003158	0·591	
„ **Methyläthylketon**	—	—	147·0	0·003929	0·579	
„ **Acetonitril**	—	—	170·5	0·003438	0·586	
„ **Äthylenchlorid**	—	—	74·9	0·007853	0·587	
				Mittel:	0·586	**10·29**
$N(C_2H_5)_4$-**Pikrat**[3].	358·2	—	—	—	—	$0·560\sqrt{358·2}$
In Aceton	—	50	218·6	0·002559	0·559	
„ **Acetonitril**	—	50	203·6	0·002753	$0·560_5$	
„ **Äthylenchlorid**	—	0	49·4	0·01133	0·560	
„ „ „	—	50	95·2	0·00584	0·556	
„ **Methyläthylketon**	—	0	107·4	0·00522	$0·560_9$	
„ „ „	—	50	180·8	0·003115	0·562	
„ **Äthylalkohol**	—	0	32	0·01770	0·566	
				Mittel:	0·560	**10·60**
$(C_3H_7)_4$-**Pikrat**[3].	414·3	25	—	—	—	$0·504\sqrt{414·3}$
In Aceton	—	—	158·2	0·003158	0·500	
„ **Methyläthylketon**	—	—	128·2	0·003929	0·503	
„ **Acetonitril**	—	—	145·9	0·003438	0·501	
„ **Nitromethan**	—	—	82·9	0·00619	0·513	
				Mittel:	0·504	**10·26**
-$(C_4H_9)_4N$-**Pikrat**[3])	470·3	25	—	—	—	$0·482\sqrt{470·3}$
In Aceton	—	—	154·7	0·003158	0·488	
„ **Methyläthylketon**	—	—	122·4	0·003929	0·481	
„ **Nitromethan**	—	—	77·1	0·00619	0·477	
				Mittel:	0·482	**10·45**
iso-$C_5H_{11})_4N$-**Pikrat**[3].	526·4	25	—	—	—	$0·456\sqrt{526·4}$
In Acetonitril	—	—	130·7	0·003438	0·449	
„ **Aceton**	—	—	147·3	0·003158	0·465	
„ **Methyläthylketon**	—	—	118·1	0·003929	0·465	
„ **Nitromethan**	—	—	71·9	0·00619	0·445	
				Mittel:	0·456	**10·30**

[1]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Ch. **114**, 275. 1925. [2]) Thomas und Marum, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 213. 1929. [3]) Vgl. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 44ff. 1931.

Reihe der grossionigen starken Salze der homologen tetraalkylierten Ammoniumpikrate als ein gesetzmässiges Kriterium bei vollständiger Dissoziation in nichtsolvatisierte Ionen anzusehen und zu verwenden.

Erinnern wir uns nun, dass vorhin die Salzschmelzen als Mittelwert für dasselbe Produkt $\lambda_{\text{Smp}} \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = 10{\cdot}49$ ergaben, so liegt der Rückschluss nahe, dass auch diese geschmolzenen kleinionigen starken Elektrolyte im Zustande einer totalen Dissoziation vorliegen. [Den gleichen Zahlenwert für das Produkt wiesen einzelne Salze (KCl und KNO_3) ja auch in unendlicher Verdünnung der wässerigen Lösungen bei $t = 306°$ auf.]

Beweglichkeit der einzelnen Ionen in den geschmolzenen tetraalkylierten Ammoniumpikraten.

Die äusserst schwierig zu lösende Frage nach den Werten der Ionenbeweglichkeit in den Salzschmelzen habe ich auf dem Wege über die wässerigen Lösungen der Pikrate, bei vollständiger Dissoziation derselben, zu entscheiden versucht. Ein und dieselbe Schar von starken Pikraten der tetraalkylierten Ammoniumbasen wurde sowohl in wässerigen Lösungen (bei $t = 18°$), als auch im Schmelzfluss (bei oder nahe der Schmelztemperatur) auf die molekulare Leitfähigkeit untersucht.

Grenzwerte λ_∞ von Pikraten der tetraalkylierten Ammoniumbasen in Wasser. [Die λ_∞-Werte sind der Dissertation von Dr. E. J. BIRR[1]) entlehnt worden.]

In Wasser:

Salze	Mol.-Gew. M	$t°$	λ^t_∞	η^t	$\lambda^t_\infty \cdot \eta_t$	$\lambda_\infty \cdot \eta^t \cdot \sqrt{M}$
$N(C_2H_5)_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$	358·2	100	196·5	0·00284	0·558	10·56
$N(CH_3)_3(C_3H_7) . OC_6H_2(NO_2)_3$	330·2	18	57·7	0·01056	0·609	11·06
$N(CH_3)_2(C_3H_7)_2 . OC_6H_2(NO_2)_3$	358·2	18	52·4	0·01056	0·553	10·48
$N(C_2H_5)_3(C_3H_7) . OC_6H_2(NO_2)_3$	372·2	18	51·33	0·01056	0·542	10·46
$N(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2 . OC_6H_2(NO_2)_3$	386·2	18	49·60	0·01056	0·524	10·30
$N(CH_3)(C_3H_7)_3 . OC_6H_2(NO_2)_3$	386·2	18	49·1	0·01056	0·519	10·19
$N(C_2H_5)(C_3H_7)_3 . OC_6H_2(NO_2)_3$	400·3	18	47·8	0·01056	0·505	10·11
$N(C_2H_5)_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$	358·2	0	31·1	0·01793	0·558	10·56
Piperidinsalze (THOMAS u. MARUM, l. c.)						
$C_5H_{11}NH . OC_6H_2(NO_2)_3$ . . .	314	25	67·3	0·00894	0·602	10·66
					Mittel:	**10·48**

1) E. J. BIRR, Inaug.-Diss., Rostock 1927.

Wir finden demnach, dass die in wässeriger Lösung total dissoziierten Pikrate wiederum für das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta \cdot \sqrt{M}$ Zahlenwerte ergeben, die um den Mittelwert 10·5 schwanken, d. h. sie weisen ein übereinstimmendes Verhalten mit den mannigfaltigen und total dissoziierten Pikraten in nichtwässerigen Lösungen, sowie mit den geschmolzenen Alkalisalzen auf. Diese zahlenmässige Übereinstimmung der Schmelzen mit den gelösten und total dissoziierten Salzen in Wasser berechtigt wohl zu der Annahme, dass in beiden Fällen der gleiche Dissoziationszustand das gleiche Verhalten hervorruft.

Den Grenzwert der Leitfähigkeit der tabellierten Pikrate zerlegen wir nunmehr in die Beweglichkeiten von Anion und Kation, also $\lambda_\infty = l_A + l_K$, ferner $\lambda_\infty \cdot \eta = l_K \cdot \eta + l_A \cdot \eta$. Seinerzeit hatten wir das Pikratanion als nichtsolvatisiert und sein Produkt $l_{Pi} \cdot \eta = 0{\cdot}267 = \mathrm{const}$ angenommen[1]). Alsdann resultiert für jedes einzelne Kation

$$l_K \cdot \eta = (\lambda_\infty \cdot \eta - 0{\cdot}267).$$

In der nachstehenden Tabelle haben wir nun die aus den unendlich verdünnten wässerigen Lösungen obiger Salze abgeleiteten Beweglichkeiten l_{Kat}^{18} der Kationen (bei 18°) und die Produkte $l_{\mathrm{Kat}}^{18} \cdot \eta^{18}$ aus Beweglichkeit und Wasserviscosität ($\eta^{18} = 0{\cdot}01056$) aufgeführt. Unter Zuhilfenahme des Molargewichts M_{Kat} der Kationen haben wir dann untersucht, ob eine Beziehung, ähnlich den Salzmolekeln, auch für die Kationenbeweglichkeit und das Kationengewicht existiert: die letzte Vertikalreihe gibt die Zahlenwerte für den fraglichen Zusammenhang in Gestalt des Produkts $\eta \cdot l_{\mathrm{Kat}} \cdot \sqrt{M}_{\mathrm{Kat}}$.

In Wasser, $t = 18°$:

Kationen	M_{Kat}	l_{Kat}	$\eta \cdot l_{\mathrm{Kat}}$	$\eta \cdot l_{\mathrm{Kat}} \cdot \sqrt{M_{\mathrm{Kat}}}$
$N(CH_3)_2(C_3H_7)_2^+$	130	27·1	0·286	3·26
$N(C_2H_5)(C_3H_7)_3^+$	172	22·5	0·238	3·12
$N(C_3H_7)_4^+$	186	21·0	0·222	3·03
$C_5H_{11}NH^+$ (Piperidin)	86	38 (25°) 37·2 (25°)	0·339 0·333	3·12
$N(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2^+$	158	24·3	0·256	3·22
$N(C_2H_5)_3(C_3H_7)^+$	144	25·9 30·3 (25°)	0·273 0·271	3·26
$N(CH_3)(C_3H_7)_3^+$	158	23·7	0·250	3·15
			Im Mittel:	**3·17**

[1]) Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 46. 1931.

Das Ergebnis dieser Prüfung lautet, dass für die tabellierten Kationen bei vollständiger Dissoziation in wässeriger Lösung ($t = 18°$ bzw. 25°) in grosser Annäherung die Beziehung gilt: das Produkt aus der Beweglichkeit der Kationen l_{Kat}, der Viscosität η des Lösungsmittels (Wasser) und der Quadratwurzel aus dem Formelgewicht der Kationen $\sqrt{M_{Kat}}$ schwankt um einen Mittelwert: $\eta \cdot l_{Kat} \cdot \sqrt{M_{Kat}} = 3{\cdot}17$.

Der als konstant angenommene Wert für das Pikrinsäureion $l_{Pi} \cdot \eta = 0{\cdot}267$ zusammen mit diesem, soeben aus den wässerigen Lösungen für die (grossen) Kationen abgeleitete Mittelwert $l_{Kat} \cdot \eta \cdot \sqrt{M_{Kat}} = 3{\cdot}17$ geben uns nun die Mittel in die Hand, für alle grossionigen und vollkommen dissoziierten Pikrate die Grenzleitfähigkeit vorauszuberechnen; für die Beweglichkeiten unter Einsetzung der Viscosität η des Mediums haben wir

$$\text{Pikrinsäureion } l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{\eta}, \quad \text{Kation } l_{Kat} = \frac{3{\cdot}17}{\eta\sqrt{M_{Kat}}},$$

also $$\text{ber. } \lambda_\infty = (l_{Pi} + l_{Kat}).$$

Einige Beispiele sollen uns nun die Grenzen der Brauchbarkeit dieser Regeln veranschaulichen.

Wählen wir das Salz Tetrapropylammoniumpikrat $N(C_3H_7)_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$; das Formelgewicht des Kations $N(C_3H_7)_4$ ist $M_{Kat} = 186$.

Als Lösungsmittel greifen wir Acetonitril mit der Viscosität $\eta = 0{\cdot}003438$ (25°) heraus. Dann ergeben unsere Formeln:

$$\text{Pikrinsäureion } l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}003438} = 77{\cdot}7,$$

$$\text{Kation } l_{Kat} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}003438\sqrt{186}} = 67{\cdot}6,$$

also für $$\lambda_\infty = (l_{Pi} + l_{Kat}) = (77{\cdot}7 + 67{\cdot}6) = \mathbf{145{\cdot}3}$$

(gef. 145·9, vgl. oben S. 405).

Oder Tetraamylammoniumpikrat $N(C_5H_{11})_4 . Pi$ mit $M_{Kat} = 302$ in Acetonitril ($\eta^{25} = 0{\cdot}003438$):

$$\text{Pikrinsäureion } l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}003438} = 77{\cdot}7,$$

$$\text{Kation } l_{Kat} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}003438\sqrt{302}} = 53{\cdot}1,$$

demnach $\lambda_\infty = (77{\cdot}7 + 53{\cdot}1) = \mathbf{130{\cdot}8}$ (gef. 130·7, siehe oben S. 405).

Oder Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4 . Pi$, dessen Kation $N(C_2H_5)_4^+ = 130$ ist, in Äthylenchlorid ($\eta^{50} = 0{\cdot}00584$):

$$\text{Pikrinsäureion } l_{Pi}^{50} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}00584} = 45{\cdot}7,$$

$$\text{Kation } l_{\text{Kat}}^{50} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}00584 \sqrt{130}} = 47{\cdot}6,$$

hieraus Grenzwert bei 50°:

$$\lambda_\infty = 45{\cdot}7 + 47{\cdot}6 = 93{\cdot}3 \text{ (gef. } 95{\cdot}2\text{, siehe oben).}$$

Oder Piperidinpikrat $C_5H_{11}NH . Pi$ in Äthylalkohol ($\eta^{25} = 0{\cdot}01096$), wobei das Kation $C_5H_{11}NH = 86$ ist:

$$\text{Pikrinsäureion } l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}01096} = 24{\cdot}4,$$

$$\text{Kation } l_{\text{Kat}} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}01096 \sqrt{86}} = 31{\cdot}1,$$

also Grenzwert $\lambda_\infty^{25} = (24{\cdot}4 + 31{\cdot}1) = 55{\cdot}5$ (gef. 53·2, siehe oben).

Oder Piperidintrinitrokresylat $C_5H_{11}NH . OC_6H(CH_3)(NO_2)_3$ in Wasser ($\eta^{25} = 0{\cdot}00894$), mit dem Kation $M = 86$ und dem Anion $M = 242$:

$$\text{Anion } C_6H(CH_3)(NO_2)_3O \;\; l_{\text{An}} = \frac{4{\cdot}032}{0{\cdot}00894 \sqrt{242}} = 29{\cdot}0,$$

$$\text{Kation } l_{\text{Kat}} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}00894 \sqrt{86}} = 38{\cdot}2,$$

demnach $\lambda_\infty^{25} = (l_{\text{An}} + l_{\text{Kat}}) = (29{\cdot}0 + 38{\cdot}2) = 67{\cdot}2$ (gef. 66·3 bis 67·0).

Oder Tetrabutylammoniumpikrat $N(C_4H_9)_4 . Pi$ in Nitromethan ($\eta^{25} = 0{\cdot}00619$), mit $M_{\text{Kat}} = N(C_4H_9)_4 = 242$:

$$\text{Pikrinsäureion } l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}00619} = 43{\cdot}14,$$

$$\text{Kation } l_{\text{Kat}} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}00619 \sqrt{242}} = 32{\cdot}92,$$

demnach $\lambda_\infty = (43{\cdot}14 + 32{\cdot}92) = 76{\cdot}1$ (gef. 77·1).

Aus diesen Beispielen ist eindeutig ersichtlich, dass die nach dem geschilderten Verfahren vorausberechneten Einzelbeweglichkeiten durch Summation zu Leitfähigkeitswerten λ_{ber} führen, welche innerhalb ±2 bis 3% mit den experimentell gefundenen Grenzwerten $\lambda_{\infty\,\text{gef}}$ übereinstimmen.

Die Regeln hatten wir aus den wässerigen Lösungen abgeleitet, die vorhin berechneten Beispiele gehörten dem Gebiet der unendlich

verdünnten nichtwässerigen Lösungen der Pikrate an und ergaben die Brauchbarkeit der Methode für die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Nunmehr wollen wir das Verfahren auf die geschmolzenen Pikrate übertragen, indem wir die Salzschmelzen selbst als Lösungen behandeln und die Viscositäten der Schmelzen — ähnlich den Viscositäten der (reinen) Lösungsmittel — mit den Beweglichkeiten der Ionen ursächlich und rechnerisch verknüpfen. Zwangsläufig wird hierbei vorausgesetzt, dass die Ionendissoziation vollständig ist, sowie dass die Ionen in ihrer Zusammensetzung und Bewegung mit denselben Ionen in den unendlich verdünnten Lösungen vergleichbar sind. Als Vergleichstemperatur, die zugleich der Temperatur der übereinstimmenden Zustände entspricht, wählen wir die Schmelztemperaturen der Pikrate (oder die den Schmelzpunkten benachbarten Temperaturen). Das Beobachtungsmaterial ist unseren eigenen (bereits 1927 veröffentlichten) Messungen[1]) über die Molarleitfähigkeiten und Viscositäten der geschmolzenen Pikrate entlehnt, und als Salztypus sind die starken tetraalkylierten Ammoniumpikrate gewählt. Wie im Falle der gelösten Pikrate wird nun jedes geschmolzene Einzelsalz als eine Sonderlösung betrachtet, für welche genau wie vorhin die Beweglichkeit des Pikrations $l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{\eta_t}$ und des Kations $l_{\mathrm{Kat}} = \frac{3{\cdot}17}{\eta \cdot \sqrt{M_{\mathrm{Kat}}}}$ berechnet wird, die Summe $l_{Pi} + l_{\mathrm{Kat}} = \lambda_{\mathrm{ber}}$ ergibt nun einen Leitfähigkeitswert, der dem experimentell gefundenen λ_t-Wert gegenübergestellt werden kann (siehe Tabelle S. 411).

Das Ergebnis ist bemerkenswert: die aus der Annahme nichtsolvatisierter Ionen und der vollständigen Dissoziation in Wasser berechneten Ionenbeweglichkeiten ergeben durch Summation $l_{Pi} + l_{\mathrm{Kat}} = \lambda_{\mathrm{ber}}$, also Werte, welche sowohl der Grössenordnung als auch den Absolutwerten nach eine genügende Übereinstimmung mit den für die Salzschmelzen direkt gemessenen Molarleitfähigkeiten (λ_{gef}) aufweisen. Die Salzschmelzen erscheinen daher als vollkommene Analoga der bei unendlicher Verdünnung vollkommen dissoziierten Pikrate in Lösungen und die Leitfähigkeiten λ setzen sich hier wie dort additiv aus den Ionenbeweglichkeiten zusammen: diese Beweglichkeiten

[1]) Vgl. Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch. **130**, 494. 1927. **131**, 1, 21. 1927.

Salz	M_{Kat}	t[1] (Versuchs-temp.) in Grad	λ_t[1] gef.	η_t[1] gef.	Anion $l_{Pi} = \frac{0.267}{\eta_t}$	Kation $l_K = \frac{3.17}{\eta_t \cdot \sqrt{M_{Kat}}}$	Berechnet $\lambda_t = l_{Pi} + l_{Kat}$	Differenz $\Delta = \lambda_{gef} - \lambda_{ber}$	Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_{gef}}{\lambda_{ber}}$
$N(C_2H_5)_3(C_3H_7)$-*Pi*.	144	145	**4·79**	0·1067	2·50	2·47	**4·97**	− 0·18	0·964
Smp. 144·2°	(330·2)	(150	**5·23**	0·0957	2·79	2·76	**5·55**	− 0·32	0·942)
$N(C_3H_7)_4$-Pikrat . .	186	120	**2·58**	0·1875	1·42	1·24	**2·66**	− 0·08	0·970
Smp. 119·6°	(414·2)	(140	**4·22**	0·1095	2·44	2·17	**4·61**	− 0·39	0·92)
$N(C_2H_5)(C_3H_7)_3$-*Pi*	172	110	**2·04**	0·2470	1·08	0·98	**2·06**	− 0·02	0·990
Smp. 107·2°	(400·3)								
$N(CH_3)_2(C_3H_7)_2$-*Pi*	130	100	**1·62**	0·3547	0·75	0·80	**1·55**	+ 0·07	1·045
Smp. 93°	(358·2)	120	**2·82**	0·1923	1·39	1·45	**2·84**	− 0·02	0·993
$N(C_4H_9)_4$-*Pi*[2] . . .	242	100	**1·15**	0·4191	0·637	0·486	**1·12**	+ 0·03	1·027
Smp. 90·3°	(470·3)	120	**2·12**	0·2084	1·28	0·98	**2·26**	− 0·14	0·938
$N(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2$-*Pi*	158	80	**0·738**	0·7042	0·379	0·363	**0·742**	− 0·04	0·995
Smp. 79·8°	(386·2)	90	**1·16**	0·4428	0·603	0·569	**1·172**	− 0·06	0·990
		120	**2·96**	0·1697	1·57	1·48	**3·04**	− 0·08	0·974
$N(CH_3)(C_3H_7)_3$-*Pi* .	158	90	**1·00**	0·5247	0·509	0·481	**0·990**	+ 0·01	1·010
Smp. 82·2°	(386·2)	110	**2·03**	0·2425	1·10	1·04	**2·14**	− 0·11	0·949
$N(C_5H_{11})_4$-*Pi*	298	90	**0·365**	1·304	0·205	0·141	**0·346**	+ 0·19	1·055
Smp. 87·1°	(526·4)	150	**3·10**	0·1517	1·76	1·21	**2·97**	+ 0·13	1·044
		170	**4·70**	0·0962	2·78	1·91	**4·69**	+ 0·01	1·002
		180	**5·61**	0·0795	3·36	2·31	**5·67**	− 0·06	0·990

[1] Siehe Anmerkung S. 410. [2] WALDEN und BIRR, Unveröffentlichte Messungen.

der einzelnen Ionen werden in beiden Fällen direkt bestimmt durch die Quadratwurzel aus dem Ionengewicht und durch die Viscosität des stromleitenden Systems. Bildet man den Quotienten aus λ_{gef} und λ_{ber}, wobei man λ_{ber} als den bei vollkommener Dissoziation zu erwartenden Grenz- oder Endwert λ_∞ betrachtet, dann stellt $\frac{\lambda_{\text{gef}}}{\lambda_{\text{ber}}} = \alpha$ den klassischen Dissoziationsgrad dar. In der letzten Vertikalreihe haben wir die Zahlenwerte dieses Quotienten aufgeführt, sie weichen nur wenig von der Einheit ab, indem $\alpha = 1{\cdot}00 \pm 0{\cdot}02$ bis $0{\cdot}03$ beim Schmelzpunkt ist. Man darf wohl diese Tatsache dahin deuten, dass unter den Versuchsbedingungen und bei Berücksichtigung der zulässigen Versuchsfehler die geschmolzenen Pikrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen sich so verhalten, als ob sie vollkommen dissoziiert wären. Die Konzentration der Salzschmelzen liegt zwischen $c = 3{\cdot}39$ bis $1{\cdot}994$ (Tetraamylammoniumpikrat), was einer endlichen Verdünnung von $v = 300$ bis $500\ \text{cm}^3$ entspricht, ungeachtet dessen traten beim Schmelzpunkt keine wesentlichen Wirkungen und Hemmungen auf, die eindeutig auf Solvatation und Assoziation der Ionen (bzw. auf deren elektrostatische Wechselwirkung) schliessen lassen.

Alle bisherigen Betrachtungen und Schlussfolgerungen bezogen sich auf das Verhalten der starken binären Pikrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen, die als eine Sondergruppe sich von den mono-, di- und trialkylierten Ammoniumpikraten sowohl in den meisten nichtwässerigen Lösungsmitteln[1]), als auch im geschmolzenen[2]) Zustande schieden, die letztgenannten wurden daher kurzweg als schwache und mittelstarke Salze bezeichnet. Nachstehend wollen wir auch diese Pikratgruppe mit Hilfe unserer obigen Methode auswerten, indem wir 1. die einer vollkommenen Dissoziation entsprechende Leitfähigkeit $\lambda_{\text{ber}} = (l_{Pi} + l_{\text{Kat}})$ ermitteln, wobei wiederum $l^+_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{\eta^t}$ und $l^+_{\text{Kat}} = \frac{3{\cdot}17}{\eta^t \cdot \sqrt{M_{\text{Kat}}}}$ ist, und 2. den Quotienten $\frac{\lambda_{\text{gef}}}{\lambda_{\text{ber}}} = \alpha$ bilden und dadurch die Abweichungen von der totalen Dissoziation und von dem Verhalten der starken tetraalkylierten Pikrate veranschaulichen.

---

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 48. 1930. Siehe auch die Literaturhinweise, Anm. 3 und 4, S. 391. [2]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch. **131**, 13. 1927.

Salz [1])	M_{Salz}	t^0	λ^t_{gef} [1])	η^t_{gef} [1])	$\lambda_{ber} = l_K + l_{Pi}$	$\alpha = \frac{\lambda_{gef}}{\lambda_{ber}}$
$N(C_2H_5)H_3$-Pi . . .	274	170	2·497	0·1757	4·19	0·60
$N(C_2H_5)_2H_2$-Pi . . .	302	100	0·919	0·3203	1·404	0·65
$N(C_2H_5)_3H$-Pi . . .	330	170	2·788	0·0726	7·92	0·35
$N(C_3H_7)H_3$-Pi . . .	288	130	0·7023	0·6045	1·11	0·63
$N(C_3H_7)_2H_2$-Pi . . .	330	100	0·6723	0·5001	1·17	0·58
$N(C_3H_7)_3H$-Pi . . .	372	115	0·4996	0·1849	2·87	0·17
$N(C_4H_9)_2H_2$-Pi [2]) . .	358	100	0·4880	0·6139	0·888	0·55
$N(C_4H_9)_3H$-Pi [2]) . .	414	110	0·2626	0·1892	2·70	0·098
$N(C_5H_{11})H_3$-Pi . . .	316	130	0·450	0·8187	0·740	0·61
$N(C_5H_{11})_2H_2$-Pi . .	386	100	0·3082	0·7178	0·723	0·43
$N(C_5H_{11})_3H$-Pi . . .	456	125	0·242	0·1876	2·54	0·095

Das Hauptergebnis dieser orientierenden Rechnungen ist die annähernde Ermittlung des „klassischen“ Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\lambda_{gef}}{\lambda_{ber}}$ dieser Salze. Dass hier schwache und mittelstarke Elektrolyte vorliegen, haben wir bereits aus den zahlreichen Messungen solcher mono-, di- und trisubstituierten Salze in den differenzierenden Lösungsmitteln (z. B. in den Ketonen, Nitriten, Nitrochlorwasserstoffen) gefolgert. Es sei z. B. an folgende Ergebnisse in Methyläthylketon [3]) erinnert, wenn die Verdünnung $v = 1000$ Liter beträgt:

$N(C_2H_5)H_3$-Pikrat	$N(C_2H_5)_2H_2$-Pikrat	$N(C_2H_5)_3 \cdot H$-Pikrat	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat
$\alpha = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty} = 0·535$	0·411	0·426	0·794
$N(C_5H_{11})H_3$-Pikrat	$N(C_5H_{11})_2H_2$-Pikrat	$N(C_5H_{11})_3H$-Pikrat	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat
$\alpha = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty} = 0·488$	0·380	0·395	0·802
$N(C_2H_5)H_3 \cdot Cl$	$N(C_2H_5)_2H_2 \cdot Cl$	$N(C_2H_5)_3H \cdot Cl$	$N(C_2H_5)_4 \cdot Cl$
$\alpha = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty} = —$	0·035	0.018	etwa 0·61
$N(C_5H_{11})H_3 \cdot Cl$	$N(C_5H_{11})_2H_2 \cdot Cl$	$N(C_5H_{11})_3H \cdot Cl$	—
$\alpha = \frac{\lambda_{1000}}{\lambda_\infty} = 0·103$	0·089	0·038	—

Für die Salzschmelzen der Pikrate (in der Nähe der Schmelzpunkte) ist die Reihenfolge der Dissoziation in der

---

[1]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch., **131**, 13. 1927. [2]) Walden, und Birr, unveröffentlichte Messungen. [3]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 27. 1931.

Äthylreihe . . . . mono < di > tri,
n-Propylreihe . . . . . . mono > di > tri,
n-Butylreihe . . . . . . di > tri,
iso-Amylreihe . . . . . . mono > di > tri.

Auffallend gering ist die Dissoziation der trialkylierten Salze.

Die Pikrate im Schmelzfluss weisen also dieselbe Reihenfolge in der Dissoziationstendenz auf, wie die entsprechenden Chloride in der Lösung.

Eine gesonderte Betrachtung verlangt das Verhalten der Salzschmelzen, vom Schmelzpunkt aufwärts, mit zunehmender Temperatur. Bei den starken Salzen im Schmelzfluss ist es eine nahezu normale Erscheinung, dass das Produkt aus Molarleitfähigkeit λ und Viscosität η, also $\lambda \cdot \eta$ mit der ansteigenden Temperatur mehr oder weniger schnell abfällt, bei schwachen Salzen kann das meist sehr kleine Anfangsprodukt bei der Temperaturzunahme gegebenenfalls eine Zunahme aufweisen.

Wir machen uns das folgende Bild von den Zustandsänderungen eines binären Salzes, zwischen den beiden korrespondierenden Temperaturen, dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt:

Feste Kristalle → Schmelzpunkt {Salzschmelze} → Siedepunkt → Salzdämpfe

Ionengitter → freie Ionen → {Beginn der Molekelbildung} → Ionen + Molekeln → Molekeln

Mit der Temperaturzunahme tritt nach und nach eine Entartung des Elektrolyten ein, indem an Stelle der heteropolaren Bindung beim Schmelzpunkt sich eine homöopolare einstellt, die beim Siedepunkt sich schon wesentlich zugunsten der letzteren verschoben hat, um nun beim Übergang aus der flüssigen Salzschmelze zu den Salzdämpfen ganz zu Salzmolekeln[1]) hinüberzuführen. Dieser Zustandsänderung des Elektrolyten bzw. dem Übergang aus freien Ionen in freie Molekeln entspricht eine Abnahme der Molarleitfähigkeit λ. Dieser Rückgang wird auch in den wässerigen Lösungen, z. B. bei dem als vollständig dissoziiert angenommenen Natriumchlorid, bemerkbar, und zwar tritt

---

[1]) Über das Nebeneinander von Molekeln und Ionen in den Salzschmelzen und über die Existenz sämtlicher Salze im Dampfzustand als Molekeln siehe auch Biltz und Klemm, Z. anorg. Ch. **152**, 287 ff. 1926. Vgl. auch Jellinek, loc. cit., sowie J. Franck und Kuhn, Z. Physik **43**, 164. 1927; **44**, 607. 1927 und Sponer, Z. Elektrochem. **34**, 486. 1928.

hier ein Konvexwerden der λ, t-Kurve bei um so niedrigeren Temperaturen ein, je konzentrierter die Lösung ist (NOYES und JOHNSTON, 1909). Dass in Lösungen nach dem Passieren des Maximums der λ, t-Kurve bei weiterer Temperaturzunahme bis zur kritischen Temperatur die λ, t-Kurve praktisch dem Nullwert sich nähert, also die Ionen sich vorwiegend zu Molekeln zusammengruppiert haben, ist seinerzeit an Schwefeldioxydlösungen von binären Salzen gezeigt worden (WALDEN und CENTNERSZWER, 1901). Liegt es nicht nahe, eine ähnliche Temperaturwirkung auch in den reinen Salzschmelzen anzunehmen, d. h. die zunehmende Molekelbildung und die Abnahme des Dissoziationsgrades mit der parallelgehenden Temperatursteigerung zu verknüpfen? In den Salzschmelzen wird der Rückgang der Dissoziation bzw. eine Abnahme der Leitfähigkeit am wenigsten sich äussern bei den typischen starken Salzen mit elementaren kleinen Ionen, dagegen am deutlichsten bei den sogenannten schwachen Elektrolyten (mit grossen Ionen und mit semipolarer Bindung bzw. bei „Übergangselektrolyten", wo ja nach den Versuchsbedingungen die Bindung heteropolar $\rightleftarrows$ homöopolar sein kann). Bei den kleinionigen binären Salzen kann der mit einer Temperaturzunahme eintretende Dissoziationsrückgang infolge der zunehmenden Ionenbeweglichkeit teilweise verdeckt werden, jedoch wird die Abnahme des Produkts $\lambda \cdot \eta$ mit der Temperatur auf diesen Dissoziationsrückgang schliessen lassen. Bei den schwachen (Halb-) Elektrolyten ist noch die Möglichkeit einer Komplexbildung bei tieferen und ein Zerfall der Molekularkomplexe aus besser leitenden in schlechter leitende Komponenten bei höheren Temperaturen zu beachten[1]).

Wir wollen auf die folgenden Beispiele hinweisen:

Salz	Temperatur in Graden	$\frac{\mu}{n}$	
I. Eine sichtbare Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit $\frac{\mu}{n}$ und einen negativen Temperaturkoeffizienten zeigen:			
HgJ_2	252—320	0·52— 0·30	(G. v. HEVESY, 1923)
$InCl_3$	586—694	14·7 —12·7	(KLEMM, 1924)
$InBr$	436—540	6·4 — 6·27	„
[$InCl_2$	356—507	15·3 — 25·6	„ . Bei $t = 500^{\circ}$ scheint ein Ruhepunkt sich einzustellen]

---

[1]) Vgl. G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. 34, 469. 1928.

Salz	Temperatur in Graden	$\frac{\mu}{n}$	
II. Eine sehr langsame Zunahme von $\frac{\mu}{n}$ und einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten zeigen:			
$HgCl_2$	277—350	$25 \cdot 10^{-4}$ – $35 \cdot 10^{-4}$	(BILTZ und KLEMM, 1926, bei $t = 320$—340° ein Wendepunkt
$MgCl_2$	729—929	29·8 – 41·8	(BILTZ und KLEMM)
AgJ	552—650	99·2—106	(TUBANDT und LORENZ)
InJ_3	221—372	2·4 – 4·4	KLEMM, 1924)
III. Eine Abnahme zeigen beim Übergang aus dem festen (Ionengitter-) in den flüssigen Zustand:			
AgJ	unter 552	$\varkappa = 2{\cdot}64$ zu	
	(Schmelzpunkt)	$\varkappa = 2{\cdot}36$ bei 554°	(TUBANDT und LORENZ, 1914)
$AlCl_3$	unter 194	$\varkappa = 5 \cdot 10^{-6}$	BILTZ und KLEMM
	dicht über 194	$\varkappa = 5 \cdot 10^{-7}$	
PCl_5 [1])	kristallinisch bei 20°	$\varkappa = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm	
	„ bei 100°	$\varkappa = 3 \cdot 10^{-8}$	
	flüssig (165, unter Druck)	$\varkappa = 6 \cdot 10^{-9}$	

Über das sogenannte GROTTHUSSsche Leitvermögen.

Bekanntlich wird die grosse Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions von Säuren bzw. Basen in wässerigen Lösungen [2]) sowie die sogenannte „Überdissoziation" bei Salzschmelzen [3]) auf die „GROTTHUSS-Leitfähigkeit" zurückgeführt, indem man (z. B. in Lösungen) für Ionen, die dem Lösungsmittel „verwandt" sind, die Wanderung unter Austausch mit den Molekeln des Lösungsmittels annimmt.

Unsere Untersuchung der Leitfähigkeitswerte von geschmolzenen Salzen bietet nun Anlass und Beobachtungsmaterial, um auch an Salzschmelzen zu prüfen, ob hier die Annahme von ausserordentlich grossen Ionenbeweglichkeiten zulässig ist.

Zu allererst verweisen wir auf die Schmelzen der **Pikrate**: die flüssige Schmelze ist zugleich Lösungsmittel plus gelöster Elektrolyt, stellt demnach den Idealfall dar, in welchem die Elektrolytionen reichlich auf die Molekeln und Ionen des „Lösungsmittels" stossen. Indem wir unsere Regeln auf die Zustände in unendlich verdünnten wässerigen

[1]) SIMONS und JESSOP, J. Am. chem. Soc. **53**, 1265. 1931. [2]) Vgl. jedoch P. WALDEN, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 19ff. 1931. [3]) Vgl. R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 273, 279. Leipzig 1922.

Lösungen bezogen haben, ist von vornherein die Existenz und Mitwirkung solcher verwandten Ionen des Lösungsmittels eliminiert. Da aber diese Regeln gleichzeitig für die geschmolzenen Pikrate Geltung hatten, so sind die Art der Ionen und der Mechanismus der Ionenbewegung in beiden Fällen als wesensgleich anzusehen.

Das von den Pikraten hinsichtlich der günstigen Möglichkeit der Grotthussschen Leitfähigkeit Gesagte gilt ja auch für alle anderen geschmolzenen Salze. Betrachten wir zuerst das Paar $NaOH$ und $NaNO_3$. Oben gaben wir die folgenden Zahlenwerte:

$NaOH (=40)$ $t = 500°$, $\eta^t = 0{\cdot}0182$, $\lambda^t = 88$, $\lambda^t \cdot \eta^t \cdot \sqrt{M} = 10{\cdot}1$

$NaNO_3 (M = 85{\cdot}0)$ $t = 412°$, $\eta^t = 0{\cdot}0180$, $\lambda^t = 65$, $\lambda^t \cdot \eta^t \cdot \sqrt{85{\cdot}0} = 10{\cdot}7$.

Die Viscositäten η beider Schmelzen sind praktisch gleich, der λ-Wert des Natronhydrats ist aber (obgleich $t = 500°$ ist) keineswegs abnorm hoch gegenüber $NaNO_3$ (bei der tieferen Temperatur $t = 412°$). Wir können nun noch weiter gehen und den Versuch machen, die Ionenbeweglichkeiten dieser beiden Elektrolyte annähernd zu berechnen. Welches Resultat liefert uns die Anwendung unserer Regeln auch auf diese kleinionigen Elektrolyte?

Für die Beweglichkeit der nichtsolvatisierten Anionen haben wir die Regel[1]): $l_A = \frac{4{\cdot}032}{\eta \cdot \sqrt{M_{An}}}$, für das Kation die oben aus den wässerigen Lösungen abgeleitete Regel: $l_{Kat} = \frac{3{\cdot}17}{\eta \cdot \sqrt{M_{Kat}}}$. Hieraus berechnet sich:

Für $NaOH$:

$$\text{Beweglichkeit des } OH\text{-Ions } l_{OH} = \frac{4{\cdot}032}{0{\cdot}0682 \sqrt{17}} = 47{\cdot}9,$$

$$\text{„ „ } Na\text{-Ions } l_{Na} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}0182 \sqrt{23}} = 36{\cdot}3.$$

Hieraus erhalten wir für die Leitfähigkeit:

$$\lambda_{ber} = (l_{OH} + l_{Na}) = (47{\cdot}9 + 36{\cdot}3) = 84{\cdot}2 \text{ (gef. 88)}.$$

Für $NaNO_3$:

$$\text{Beweglichkeit des } NO_3\text{-Ions } l_{NO_3} = \frac{4{\cdot}032}{0{\cdot}0180 \sqrt{62}} = 28{\cdot}5,$$

$$\text{„ „ } Na\text{-Ions } l_{Na} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}0180 \sqrt{23}} = 36{\cdot}7.$$

---

[1]) Siehe Anm. 2, S. 416.

Demnach ist:

$$\lambda = (l_{NO_3} + l_{Na}) = 28{\cdot}5 + 36{\cdot}7) = \mathbf{65{\cdot}2} \text{ (gef. 65, siehe oben).}$$

Die berechneten λ-Werte stimmen grössenordnungsmässig gut mit den gefundenen λ-Werten überein.

Oder nehmen wir das Salzpaar *KCl* und *NaCl* bei $t = 930°$ (vgl. S. 403): *KCl*, $t = 930°$, $\lambda = 128$ bis 130, $\eta = 0{\cdot}0092$; *NaCl*, $t = 925°$, $\lambda = 152$, $\eta = 0{\cdot}00915$.

Für *KCl* erhalten wir:

$$\text{Beweglichkeit des } Cl\text{-Ions } l_{Cl} = \frac{4{\cdot}032}{0{\cdot}0092\sqrt{35{\cdot}45}} = 73{\cdot}6,$$

$$\text{„ „ } K\text{-Ions } l_K = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}0092\sqrt{39}} = 55{\cdot}2.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\lambda_{\text{ber}} = (7{\cdot}36 + 55{\cdot}2) = \mathbf{128{\cdot}8} \text{ (gef. 128 bis 130).}$$

Für *NaCl*:

$$\text{Beweglichkeit des } Cl\text{-Ions } l_{Cl} = \frac{4{\cdot}032}{0{\cdot}00915\sqrt{35{\cdot}45}} = 74{\cdot}0,$$

$$\text{„ „ } Na\text{-Ions } l_{Na} = \frac{3{\cdot}17}{0{\cdot}00915\sqrt{23}} = 72{\cdot}2.$$

Hieraus: $\lambda_{\text{ber}} = (74{\cdot}0 + 72{\cdot}2) = \mathbf{146{\cdot}2}$ (gef. 152.)

Die berechneten Leitfähigkeitswerte $\lambda_{\text{ber}} = (l_{\text{Kat}} + l_{\text{An}})$ stimmen wiederum mit den experimentell gefundenen λ_{gef} innerhalb weniger Prozente überein[1]). Es ist dies immerhin bemerkenswert, wenn wir bedenken, dass den Ausgangspunkt für die Ableitung unserer Regeln für die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten wässerige Lösungen der grossionigen Pikrate bei 0° bis 18° C bildeten, und dass wir mit den letzten Beispielen in das Gebiet der kleinionigen Salzschmelzen bei der Temperatur $t = 930°$ eingetreten sind. **Damit entfällt auch die Notwendigkeit einer Annahme von „Überdissoziation" und Grotthuss-Leitfähigkeit für die Salzschmelzen.**

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es ist an einer Reihe von typischen binären Salzen mit den Schmelzpunkten von $t = 80°$ bis 800° der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Leitfähigkeit λ untersucht worden, und zwar im

[1]) Dass die experimentellen λ-Werte auch bei diesen stabilen Salzen Differenzen zeigen, ist aus folgenden Angaben ersichtlich: *KCl*, $t = 930°$, $\lambda = 123$ (Lorenz), 128 bis 130 (Biltz und Klemm, 1924), 148·9 (Jaeger und Kapma, 1920). *NaCl*, $t = 925°$, $\lambda = 113$ (Lorenz, 1912), 149 (Arndt, 1906), 152 (Biltz und Klemm, 1924).

Schmelzfluss. Es ist ferner versucht worden, den Einfluss der Viscosität η der Schmelze und des Molekulargewichts M des Salzes auf den Zahlenwert der Äquivalentleitfähigkeit λ zahlenmässig zu verknüpfen. Parallel wurde dann das Gebiet der unendlich verdünnten Lösungen von grossionigen Salzen (Pikraten) bei Temperaturen von $t = 0°$ bis $50°$ bis $100°$ von gleichen Gesichtspunkten aus geprüft. Aus dem übereinstimmenden Verhalten zwischen beiden Systemen (Schmelzfluss und unendlich verdünnte Lösung) sind dann zahlenmässige Ansätze für die Berechnung der Beweglichkeit von Einzelionen im Temperaturgebiet von 0 bis 930°, und zwar sowohl von gelösten Salzen als auch von Salzschmelzen aufgestellt worden. Im allgemeinen lässt sich aussagen, dass weder die komplexen grossionigen (organischen) Salze, noch die kleinionigen Alkalihalogenide im Schmelzfluss abnorm dissoziieren, sie bilden keine „solvatisierten" und assoziierten Ionen und verhalten sich so, als ob sie total dissoziiert wären und ihre Ionen — ähnlich wie in unendlich verdünnten Lösungen — ohne wesentliche elektrostatische Wechselwirkung sich fortbewegten.

Im einzelnen wurde folgendes ermittelt:

1. Der Temperatureinfluss äussert sich in beiden Klassen von Salzschmelzen, den grossionigen wie den anorganischen kleinionigen, übereinstimmend, und zwar derart, dass den Salzen mit der grösseren Molarleitfähigkeit λ der kleinere Temperaturkoeffizient c — und vice versa — entspricht, so dass in homologen Reihen das Produkt $\lambda \cdot c = \text{const}$ ist. Insbesondere gilt für die Alkalichloride (-bromide, -jodide) die Gleichung $\lambda_t = \lambda_{800}[1 + c(t - 800°)]$, wobei $\lambda_{800} \cdot c = 0.1532$ $= \text{const}$ ist.

2. Die Masse bzw. das theoretische Molargewicht M des Salzes beeinflusst den Zahlenwert der Molarleitfähigkeit λ in dem Sinne, dass im allgemeinen das Salz mit dem kleinsten Molargewicht die grössten λ-Werte besitzt, und vice versa; das Produkt $\lambda \cdot \sqrt{M}$ zeigt für die Alkalihalogenide bei deren Schmelzpunkt durchaus ähnliche Werte.

3. Die gelösten grossionigen organischen Pikrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen zeigen bei vollständiger Ionenspaltung in unendlichen Verdünnungen, in nichtwässerigen Lösungsmitteln mit verschiedener Viscosität η das übereinstimmende Verhalten, dass das Produkt aus dem Endwert der Leitfähigkeit λ_∞, der Viscosität η des Lösungsmittels und der Quadratwurzel $\sqrt{M}$ aus dem Molargewicht M einen praktisch konstanten Wert hat: $\lambda_\infty \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = 10.4$.

4. Prüft man andererseits die geschmolzenen Salze (Chloride, Nitrate, Hydrocyde der Alkalimetalle) auf ihr Verhalten gegenüber derselben Regel, wobei als Temperatur für die übereinstimmenden Zustände die Schmelzpunkte (oder Temperaturen gleicher Abstände von den letzteren) gewählt werden, so resultiert auch bei diesen Salzschmelzen die befriedigende Konstanz des Produkts $\lambda_t \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = 10{\cdot}5$.

5. Untersucht man die grossionigen Pikrate in wässerigen Lösungen, so gelangt man für diese vollständig dissoziierten Salze in unendlicher Verdünnung wiederum zu dem Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta \cdot \sqrt{M} = 10{\cdot}5$.

6. Aus diesem qualitativ und quantitativ gleichartigen Verhalten der grossionigen und total dissoziierten Pikrate in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen mit den geschmolzenen anorganischen Salzen wird rückwärts auf die relativ einfachen Zustände in beiden Fällen geschlossen, dementsprechend wird auch in den Salzschmelzen eine totale Dissoziation, als sinngemässe Folgerung aus dem gleichartigen Verhalten, hingestellt.

7. Diese Folgerung bzw. die Annahme einer totalen Dissoziation in den Salzschmelzen lässt nun für die grossionigen organischen Pikrate eine Prüfung zu, indem nun ein bisher nicht gelöstes Problem der Lösung nähergebracht wird, nämlich die Ionenbeweglichkeiten in geschmolzenen Salzen zu bestimmen. Unter der Annahme, dass das grosse Pikratanion sowie die grossen Ammoniumkationen, also in Lösungen nichtsolvatisierte Ionen, auch in der Schmelze nichtsolvatisiert sind, wird die für das gelöste Pikration geltende Regel $l_{Pi} \cdot \eta = 0{\cdot}267$ auch auf die Pikratschmelzen übertragen, während für die grossen tetraalkylierten Kationen aus ihrem Verhalten in unendlich verdünnten wässerigen Lösungen (bei 18°) die Beziehung $l_{\mathrm{Kat}} \cdot \eta \cdot \sqrt{M_{\mathrm{Kat}}} = 3{\cdot}17$ empirisch abgeleitet wird.

8. Führt man mit Hilfe dieser beiden Regeln die Vorausberechnung der Ionenbeweglichkeiten in den Pikratschmelzen durch, so ergibt sich für die Schmelztemperaturen durch Addition der Einzelwerte $(l_{Pi} + l_{\mathrm{Kat}}) = \lambda_{\mathrm{ber}}$ eine Leitfähigkeit, welche innerhalb der Fehlergrenzen mit dem experimentell gefundenen Wert λ_{gef} übereinstimmt. Der additive Charakter der Ionenbeweglichkeiten ist also auch in den Salzschmelzen erhalten. Der Quotient $\frac{\lambda_{\mathrm{gef}}}{\lambda_{\mathrm{ber}}} = \alpha =$ Dissoziationsgrad ist praktisch gleich Eins.

9. Abweichend von diesen auch in den Lösungsmitteln als stark gekennzeichneten tetraalkylierten Ammoniumpikraten verhalten sich

die schwachen und mittelstarken Pikrate der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen in ihren Schmelzen, da bei ihnen $\frac{\lambda_{\text{gef}}}{\lambda_{\text{ber}}} = 0\text{·}65$ bis $0\text{·}095$ ist, sie sind also unvollständig dissoziiert.

10. Es werden die Erscheinungen und möglichen Ursachen der bei den Salzschmelzen vom Schmelzpunkt aufwärts mehr oder weniger stark auftretenden Abnahmen von λ und $\lambda \cdot \eta$ diskutiert.

11. Im Anschluss an die Zahlenwerte der Äquivalentleitfähigkeit λ der Salzschmelzen wird die Frage nach der Zulässigkeit der sogenannten Grotthusschen Leitfähigkeit erörtert; da in den Schmelzen (als Lösungen des ionisierten Salzanteils in dem eventuell nichtionisierten Anteil) die Ionen „lösungsmittelverwandt" sind, so sollten hier besonders hohe Leitfähigkeitswerte erwartet werden. Das normale Verhalten der geschmolzenen Pikrate (vgl. 8) widerspricht diesen Erwartungen. Ebenso lässt sich zeigen, dass auch die λ-Werte der hochschmelzenden anorganischen Alkalihydroxyde, -nitrate und -halogenide durchaus normal sind, indem mit Hilfe der obigen Regeln auch für diese kleinionigen Salze die Ionenbeweglichkeiten in den Schmelzen vorausberechnet werden können, was den Rückschluss auf eine totale Ionendissoziation auch für diese Salzklasse nahelegt.

Wenn wir bedenken, dass die tetraalkylierten Ammoniumpikrate beim Schmelzpunkt ohne Lösungsmittel, also bei grossen Konzentrationen, total dissoziiert sind, und zwar in die normalen (theoretisch geforderten) Ionen, dass andererseits dieselben Salze bei derselben Temperatur in einem beliebigen Lösungsmittel erst in unendlichen Verdünnungen den gleichen Zustand $\left(\text{bzw. } \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha = 1\text{·}00\right)$ aufweisen, so erkennen wir, dass diese starken Elektrolyte im lösungsmittelfreien flüssigen Zustand das einfachere System der Ionenspaltung und Ionenbewegung darstellen, wogegen die Lösungen, namentlich die konzentrierteren, durch das Hinzutreten des fremden Solvens, eventuell durch die Auflösung des Solvens in dem Salz, ein kompliziertes Gleichgewichtssystem bilden.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
Mai 1931.[1])

---

[1]) Vgl. Z. angew. Ch. 44, 676. 1931.

Zur Theorie des LUDWIG-SORET-Effekts.

Von

B. Bružs.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 31.)

Eine Theorie wird entwickelt, nach der man den SORET-Koeffizienten aus den thermodynamischen Eigenschaften des Systems berechnen kann.

1. Der LUDWIG-SORET-Effekt wurde an wässerigen Salzlösungen gefunden[1]), in denen sich freiwillig ein Konzentrationsgradient einstellt, wenn die Lösung in einem Temperaturgradienten gehalten wird. Weitere Untersuchungen[2]) haben gezeigt, dass dieser Effekt prinzipiell für eine jede aus zwei oder mehr Komponenten bestehende Lösung erwartet werden kann.

Als Mass des mit der Zeit sich wahrscheinlich asymptotisch einstellenden endgültigen Effekts wählt man am vorteilhaftesten den SORET-Koeffizienten σ, der definiert wird als:

$$\sigma = \frac{1}{N}\frac{dN}{dT} = \frac{d\ln N}{dT}, \tag{1}$$

d. h. als Zunahme des natürlichen Logarithmus des Molenbruchs mit dem angelegten Temperaturgefälle. Der Koeffizient hat dann die Dimension einer reziproken Temperatur. SORET glaubte, dass wenigstens für wässerige Lösungen dieser Koeffizient eine Materialkonstante sei, was aber nicht zutrifft, denn der Koeffizient ist noch eine Funktion der Konzentration. Es muss zugleich angegeben werden, für welche Komponente der Lösung er gemeint ist. Da zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff kein prinzipieller Unterschied besteht und

---

[1]) C. LUDWIG, Ber. Wien. Akad. **20**, 539. 1856. CH. SORET, Arch. physiques nat. (3) **2**, 48. 1879. **4**, 209. 1880. Ann. Chim. et Physique (5) **22**, 293. 1881.

[2]) Flüssigkeiten: v. BERCHEM, C. r. **110**, 82. 1890. S. ARRHENIUS, Z. physikal. Ch. **26**, 187. 1898. ABEGG, Z. physikal. Ch. **26**, 161. 1898. A. EILERT, Z. anorg. Ch. **88**, 1. 1914. J. CHIPMAN, J. Am. chem. Soc. **48**, 2577. 1926. C. C. TANNER, Trans. Farad. Soc. **23**, 75. 1927. H. R. BRUINS, Z. physikal. Ch. **130**, 601. 1927. M. BALLAY, Rev. Met. **25**, 427, 509. 1928. Gase: CHAPMAN und DOOTSON, Phil. Mag. **33**, 248. 1917. IBBS, Pr. Roy. Soc. (A) **99**, 385. 1921. ELLIOT und MASSON, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 378. 1925. Feste Stoffe: H. WESSELS, Z. physikal. Ch. **87**, 215. 1914. H. REINHOLD, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 137. 1929.

$dN_1 = -dN_2$ ist, müssen im Falle einer binären Lösung die Soret-Koeffizienten für die beiden Komponenten durch die folgende Gleichung gebunden sein:

$$\sigma_1 = -\frac{N_2}{N_1}\sigma_2 = \frac{N_2}{N_2 - 1}\sigma_2, \tag{2}$$

d. h. bei Kenntnis des einen Koeffizienten und des entsprechenden Molenbruchs ist der andere Koeffizient automatisch bestimmt. Von allen vorgeschlagenen Theorien des Soret-Effekts genügt dieser Bedingung nur die Theorie von E. D. Eastman[1]). Für eine ternäre Lösung kommt noch die Bestimmung eines zweiten Koeffizienten und eines zweiten Molenbruchs hinzu.

2. Anwendung der Thermodynamik. Die Prozesse, die in einer Lösung stattfinden, wenn sie in einen Temperaturgradienten gebracht wird, können wir mit Hilfe folgender Gleichung ausdrücken[2]):

$$A(N,T) = \frac{N - N''}{N' - N''}A(N',T') + \frac{N - N'}{N'' - N'}A(N'',T''), \tag{3}$$

wenn wir nämlich von einer Lösung des Stoffes A vom Molenbruch N und einer mittleren Temperatur T $(T' < T < T'')$ ausgehen, können wir alle anderen für den Soret-Effekt in Frage kommenden Lösungen durch Aufspaltung dieser Lösung nach dem obigen Schema dargestellt denken. Für den Fall, dass wir nur einen infinitesimalen Temperaturgradienten anlegen und darum nur einen infinitesimalen Konzentrationseffekt haben, nimmt Gleichung (3) die folgende Form an:

$$A(N,T) = {}^1/_2 A(N - dN, T - dT) + {}^1/_2 (N + dN, T + dT) \tag{3a}$$

$$A(N,T) = {}^1/_2 A(N - dN, T) + {}^1/_2 (N + dN, T) \tag{3b}$$

$${}^1/_2 A(N - dN, T) = {}^1/_2 A(N - dN, T - dT) \tag{3c}$$

$${}^1/_2 A(N + dN, T) = {}^1/_2 A(N + dN, T + dT) \tag{3d}$$

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung, dass (3a) zwar die Summe von (3b), (3c) und (3d) darstellt, zugleich aber, dass die drei Hauptsätze keinen Zusammenhang zwischen dN und dT verlangen, denn die Gleichungen (3b), (3c) und (3d) sind voneinander unabhängig, da dN und dT unabhängig variiert werden können. Dieser Punkt

[1]) E. D. Eastman, J. Am. chem. Soc. **50**, 288. 1928. Dieser Punkt ist von G. S. Hartley (Trans. Farad. Soc. **27**, 1. 1931) erläutert worden, wo auch ein Literaturnachweis über die Theorien zu finden ist. Vgl. auch M. Ballay, C. r. **186**, 232. 1928. Onsager, Chem. Abstracts **24**, 3680. 1930. [2]) Das Symbol $A(N, T)$ soll ein kurzer Ausdruck für „ein Mol einer binären Lösung bei der Temperatur T, in der die Komponente A den Molenbruch N hat“, sein.

soll an Hand von Fig. 1 erläutert werden. Eine Lösung vom Molenbruch N und der Temperatur T wird reversibel durch Aufwand von Arbeit in zwei durch eine ideale Wand getrennte Lösungen aufgespalten (Prozess 1). Diese beiden Lösungen werden in den Temperaturgradienten gebracht und die Scheidewand entfernt (Prozess 2). Es stellt sich dann die dem SORET-Effekt entsprechende Verteilung ein (Prozess 3). Wir führen die Scheidewand wieder ein und entfernen die Lösung aus dem Temperaturgradienten (Prozess 4). Endlich führen wir reversibel durch Gewinn an Arbeit die erhaltene Lösung in unsere Ausgangslösung über (Prozess 5). Die Thermodynamik erlaubt eine unendliche Verschiedenheit des Prozesses 1, darunter auch einen Prozess, bei dem $dN = dN^S$. In diesem Falle treten im Prozess 3 für die Lösung keine Änderungen ein, und vom Standpunkt der Lösung haben wir dann einen reversiblen Kreisprozess durchgeführt. Übrigens ist

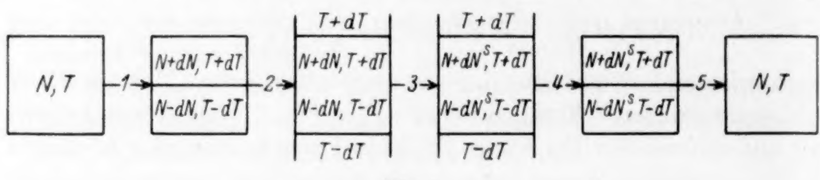


Fig. 1.

für $dN = dN^S$ der Prozess überhaupt reversibel, wenn die Lösung nur unendlich kurze Zeit im Temperaturgradienten gehalten wird. Also ist die Kenntnis des SORET-Effekts Bedingung der reversiblen Durchführung des Prozesses, oder anders ausgedrückt, der SORET-Effekt kann aus rein thermodynamischen Überlegungen nicht gedeutet werden. Daraus folgt, dass die Lösung des SORET-Problems in der Auffindung einer beschränkenden Bedingung für Gleichung (3a) besteht, die dN zu einer Funktion von dT, dem angelegten Temperaturgradienten, macht, derart, dass das Verhalten der Lösung im Temperaturgradienten durch die Wahl dieser Funktion eindeutig bestimmt wird.

Hiermit ist der erste Schritt zur Lösung des Problems getan[1]), denn der beschränkenden Bedingung kann, falls der SORET-Effekt überhaupt von thermodynamischen Grössen bestimmt ist, immer die Form gegeben werden $\Phi = \text{const}$, wo Φ eine möglicherweise verwickelte

[1]) EASTMAN, der zur Aufstellung seiner Gleichung nur die Thermodynamik benutzt, ist gezwungen, hier eine unbekannte Grösse (Q^* bzw. S^*) einzuführen.

thermodynamische Funktion der betrachteten Komponente ist. Dann ist für Prozess (3a) $d\Phi = 0$ und ferner wegen der Aufspaltungsmöglichkeit von (3a) in (3b), (3c) und (3d)

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial N} dN + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT = 0, \tag{4}$$

hieraus folgt für den Soret-Koeffizienten die Gleichung

$$\frac{d \ln N}{d T} = - \frac{\frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\frac{\partial \Phi}{\partial \ln N}}. \tag{5}$$

An Hand von Fig. 2 soll die Ableitung der Gleichung (5) kurz wiederholt werden. Wenn sich die Komponente A in der Lösung, die sich im Soret-Gleichgewicht befindet, bewegt, so ändern sich im allgemeinen alle thermodynamischen Eigenschaften der Komponente als Funktion von N und T, und jede dieser Eigenschaften ist verschieden in verschiedenen Querschnitten. Falls nun eine thermodynamische Funktion (Φ) aus besonderen Gründen in allen Querschnitten doch konstant sein sollte, so erhält man durch Differentiation nach den beiden Variablen Gleichung (4), und daraus durch Umformung die Gleichung für den Soret-Koeffizienten (5).

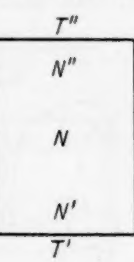


Fig. 2.

Die einzige Andeutung über den Charakter der Funktion erhalten wir, wenn wir in Betracht ziehen, dass nach den Gesetzen der partiellen molaren Eigenschaften

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} = - \frac{N_2}{N_1} \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \quad \text{und} \quad dN_1 = - dN_2.$$

Mit (5) kombiniert folgt dann für Φ:

$$N_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + N_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} = 0. \tag{6}$$

3. Die Wärmeleitung. Wir sahen oben, dass die beschränkende Bedingung mit dem Verhalten der Lösung im Temperaturgradienten innig verknüpft ist, darum ist zu erwarten, dass eine Analyse des Wärmeleitungsprozesses zur Auffindung dieser Bedingung helfen könnte. Kehren wir zur Fig. 1 zurück und betrachten den Fall, dass im Prozess 1 $dN = 0$. Dann haben wir gleichkonzentrierte Lösungen im Kontakt mit einer „heissen" und einer „kalten" Wand. Nun haben die einzelnen Moleküle der Lösung verschiedene Energie. Unter-

scheiden wir die mit kleinerer Energie von denen mit grösserer Energie als die durchschnittliche, so können wir erwarten, dass in Prozess 3 durch Kollisionen mit den Wänden an der heissen Wand die Konzentration der Moleküle mit grösserer Energie auf Rechnung der Zahl der Moleküle mit kleinerer Energie zu wachsen bestrebt sein wird. Das Entgegengesetzte wird an der kalten Wand stattfinden. Die hierdurch entstandenen (entgegengesetzten) Konzentrationsgradienten der Moleküle mit grösserer und kleinerer Energie werden eine Diffusion der „heissen" Moleküle zur „kalten" Wand und der „kalten" Moleküle zur „heissen" Wand hervorrufen. Dieses Bild der Wärmeleitung würde dem Falle eines elektrischen Reststromes zwischen polarisierbaren Elektroden entsprechen, bei dem keine Stoffabscheidung an den Elektroden auftritt und der Strom durch Diffusion bedingt wird.

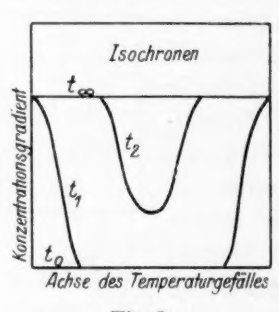


Fig. 3.

Dass diese Analogie zumindest annähernd gerechtfertigt ist, folgt aus sehr interessanten Versuchen von Tanner über die Einstellung des Soret-Gleichgewichts in einem Falle wie dem, den wir besprechen. Aus Tanners Versuchen lässt sich folgendes qualitatives Diagramm zeichnen (Fig. 3). Am Anfang des Versuchs (t_0) ist der Konzentrationsgradient (Ordinate) Null und fällt mit der Abszisse (der Temperaturachse der Lösung) überein. Zum Zeitpunkt t_1 hat sich ein grosser Temperaturgradient an beiden Enden ausgebildet und kein Konzentrationsgradient in der Mitte der Lösung. Mit der Zeit (t_2, t_∞) erreicht die Lösung durchweg einen angenähert konstanten Konzentrationsgradienten. Diese Erscheinung ist dem Reststromeffekt völlig analog, wo der durch Hittorfsche Ionenleitung an den Elektroden hervorgerufene Konzentrationsgradient sich mit der Zeit gleichmässig durch die ganze Lösung verteilt.

Es scheint darum gerechtfertigt anzunehmen, dass sich im stationären Zustand ($dN = dN^S$) jede Komponente der Lösung in einer beständigen Bewegung befindet (der Strom), die von der beschleunigenden Wirkung der Wand („Potential") und der Wanderungsgeschwindigkeit der Wärmeträger durch die Lösung bedingt sein wird. Das hier vorgeschlagene Modell der Wärmeleitung sieht eine ständige Absorption der Wärme durch die Lösung an der „heissen" Wand und eine ständige Abgabe von Wärme an der „kalten" Wand vor, in der Lösung selbst

aber darf Wärme nach Erreichen des stationären Zustands weder absorbiert noch entwickelt werden, in Analogie zur Reststromleitung, wo ein Umladungsprozess an den Elektroden stattfindet, in der Lösung selbst aber nur eine Wanderung der Elektrizitätsträger.

4. **Aufstellung der Gleichung für den Soret-Koeffizienten.** Nach dem oben beschriebenen Modell haben wir zwischen der Wanderung der wärmetragenden Moleküle und ihren unelastischen Kollisionen mit den Wänden zu unterscheiden, letztere sind mit Wärmeumsatz mit der Umgebung verbunden, erstere aber nicht.

Die Fig. 4 (beobachte besonders die Pfeilrichtungen) soll die Analogie zwischen einem elektrischen Reststrom und der Wärmeleitung verfolgen und helfen, die thermodynamische Beschränkung zu finden, die den Soret-Effekt bedingt. Als einen Fall des elektrischen Reststromes behandeln wir den Stromdurchgang durch eine vorher mit Kupfer im Gleichgewicht gewesene Kupfersulfatlösung zwischen zwei Platinelektroden ohne Zersetzung der Lösung. Wie aus dem Diagramm zu sehen ist (a), wird der Reststrom bedingt durch die angelegte Spannung, die Wanderungsgeschwindigkeit von SO_4'' und die Diffusionsgeschwindigkeiten von $CuSO_4$ und Cu_2SO_4 im Konzentrationsgradienten; es sind nämlich als Folge des Stromdurchgangs die Konzentrationen von Cu_2SO_4 an der Kathode und von $CuSO_4$ an der Anode grösser, als die entsprechenden Ausgangskonzentrationen. Es wird also der Prozess

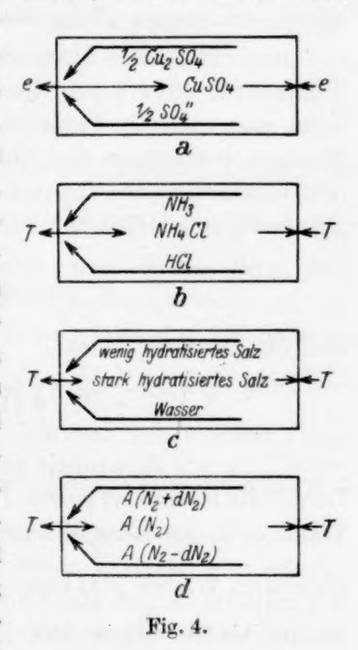


Fig. 4.

$$e + CuSO_4 \rightleftarrows {}^1/_2\, Cu_2SO_4 + {}^1/_2\, SO_4'' \tag{7}$$

an der Kathode von links nach rechts und an der Anode von rechts nach links beständig stattfinden. Betrachten wir den Stromdurchgang als bedingt durch ein Dichtegefälle der negativen Ladung, so können wir sagen, dass das Gleichgewicht zwischen Cu_2SO_4 und $CuSO_4$ an der Kathode nach Cu_2SO_4 und an der Anode nach $CuSO_4$ verschoben ist.

Wenn wir über die Fälle b und c, die die Analogie zwischen elektrischem und Wärmestrom illustrieren sollen, und aus der Zeichnung verständlich sind, zu Fall d übergehen, können wir feststellen, dass Prozess 3 an der heissen Wand von links nach rechts, an der kalten aber von rechts nach links stattfindet. Wir postulieren also, dass der Wärmeleitungsprozess aus drei Stufen besteht: einer Art Dissoziation der Ausgangslösung in zwei verschieden konzentrierten Lösungen an der heissen Wand, dann aus einer unabhängigen Wanderung der „Dissoziationsprodukte“ durch die Lösung und schliesslich aus einer Wiedervereinigung dieser Produkte zur Ausgangslösung.

Im stationären Zustand bleibt die Zusammensetzung und die Temperatur eines jeden Querschnitts statistisch ungeändert, darum kann man auch die Prozesse an den Wänden als isotherme reversible Prozesse betrachten und annehmen, dass für sie $d\bar{F}=0$, oder dass die Reaktionswärme für den Prozess an der heissen Wand gleich der Änderung der latenten Wärme ist, und zwar pro Zeiteinheit:

$$(T+dT)\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial N}\right)_{T+dT,\,N+dN} dN, \tag{8}$$

und für die kalte Wand

$$-(T-dT)\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial N}\right)_{T-dT,\,N-dN} dN, \tag{8a}$$

wo dN die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge der Komponente A ist. Da dT als Summand neben T verschwindet und da die an der heissen Wand aufgenommene Wärme (8) genau der an der kalten Wand abgegebenen Wärme (8a) gleich sein muss, so muss $d\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial N}\right)=0$ sein, wo $\bar{S}$ die partielle molare Entropie der Komponente und die gesuchte thermodynamische Funktion ist

$$\Phi=\frac{\partial \bar{S}}{\partial N}=\text{const.} \tag{9}$$

Dann folgt aus (5) als Gleichung für den Soret-Koeffizienten

$$\sigma=-\frac{1}{N}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N^2}}=-\frac{1}{NT}\,\frac{\dfrac{\partial \bar{c}_p}{\partial N}}{\dfrac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N^2}}, \tag{10}$$

wo $\bar{c}_p$ die partielle molare spezifische Wärme der Komponente ist.

5. **Prüfung der Gleichung.** Eine unmittelbare Prüfung der Gleichung (10) ist wegen mangelnder Kenntnis der in der Gleichung vorkommenden Grössen nicht ausführbar: die SORET-Koeffizienten sind nur recht oberflächlich bekannt, die partiellen spezifischen Wärmen sind erst in letzter Zeit, und nur für wenige Salze gemessen, schliesslich sind Verdünnungsentropien noch kaum behandelt worden. Wenn es sich aber um verhältnismässig verdünnte Lösungen handelt, können wir vereinfachende Annahmen machen und Gleichung (10) qualitativ prüfen (SORET-Koeffizienten in verdünnten Lösungen sind recht unsicher). Für eine verdünnte Lösung, für die $\bar{S} = \bar{S}_0 - R \ln N$ gilt, vereinfacht sich Gleichung (10) zu

$$\frac{d \ln N}{d T} = -\frac{1}{R T} \frac{\partial \bar{c}_p}{\partial \ln N}, \tag{11}$$

d. h. der Wert des SORET-Koeffizienten in verdünnten Lösungen ist einzig vom Wert $\frac{\partial \bar{c}_p}{\partial \ln N}$ der Komponente abhängig. RANDALL und ROSSINI[1]) haben diese Grösse für viele 1-1-wertige und einige 1-2-wertige Salze bestimmt und zugleich eine Übereinstimmung mit der Theorie von DEBYE und HÜCKEL gefunden, nach der für Salze in verdünnten Lösungen $\frac{\partial \bar{c}_p}{\partial \ln N}$ (immer positiv) sich besonders stark nur mit dem Typus des Salzes ändert. Die Gegenwart mehrwertiger Ionen im Salz erhöht den Wert von $\frac{\partial \bar{c}_p}{\partial \ln N}$ beträchtlich. Nach Gleichung (11) erwarten wir dann, dass die SORET-Koeffizienten für bestimmte Salztypen sich um einen Wert gruppieren werden, letzterer wird mit der Wertigkeit der Ionen steigen. Dies stimmt mit den Resultaten von TANNER überein, aus denen wir folgende Mittelwerte wählen (Säuren und Basen nicht berücksichtigt):

Typus des Salzes	1—1	1—2	2—2
σ	0·002	0·005	0·012

Eine direkte Berechnung des SORET-Koeffizienten aus den Daten von RANDALL und ROSSINI ergibt Werte, die etwa 0·0028 für 1-1-wertige und 0·007 für 1-2-wertige Salze betragen. Dieses darf wegen des qualitativen Charakters der Berechnung als gute Übereinstimmung angesehen werden.

---

[1]) RANDALL und ROSSINI, J. Am. chem. Soc. 51, 323. 1929.

Die wichtigste Bestätigung der Theorie erhält man aber bei Anwendung von Gleichung (6). Da nach der vorgeschlagenen Theorie $\Phi = \frac{\partial \bar{S}}{\partial N}$, nimmt sie die Form an:

$$N_1 \frac{\partial \bar{c}_{p_1}}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \bar{c}_{p_2}}{\partial N_2} = 0. \tag{12}$$

Letztere aber ist ein Spezialfall der die partiellen Eigenschaften definierenden Gleichungen, und somit genau erfüllt. Es sei beiläufig bemerkt, dass bei willkürlicher Wahl von Φ dieses Resultat natürlich nicht erhalten wird. Aus Gleichung (12) ist leicht zu folgern, dass (für endliche N) die SORET-Koeffizienten beider Lösungskomponenten immer das entgegengesetzte Zeichen besitzen müssen und nur gleichzeitig Null werden können, was ja von Gleichung (2) verlangt wird.

6. Der SORET-Effekt als Spezialfall eines allgemeinen dynamischen Effekts, der darin besteht, dass das Anlegen eines Potentials einer Energieform das Entstehen eines Potentials einer anderen Energieform im Leiter hervorruft.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass die Gesetze der Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung und Diffusion sehr grosse Ähnlichkeit haben, so ist die Gleichung für den stationären Strom (i) einer dieser Energieformen gegeben als

$$i = k \frac{dP}{dx},$$

wo $\frac{dP}{dx}$ der Potentialgradient der Energieform ist und k vom Stoff und der Form des Leiters abhängt (Wärmeleitung, OHMsches Gesetz, FICKsches Gesetz). In den meisten Fällen hat es sich weiter herausgestellt, dass das Anlegen eines Potentialgefälles einer Energieform an einen Leiter zum spontanen Entstehen des Potentialgefälles einer anderen Energieform im Leiter führt[1]). Dass dieses Phänomen augenscheinlich eine ganz allgemeine Erscheinung ist, soll wahrscheinlich gemacht werden in einem Vergleich von sechs Effekten, die alle möglichen Kombinationen der drei zur Betrachtung ausgewählten Potentiale (Temperatur, Konzentration und elektrisches Potential) darstellen.

---

[1]) Vgl. KOHLRAUSCH, Gegenseitige Mitführung von Wärme und Elektrizität (Pogg. Ann. **156**, 601. 1875).

Es soll gleich festgestellt werden, dass 1. dieses spontane Auftreten von anderen Potentialen als das angelegte an bestimmte Bedingungen gebunden ist, 2., dass gewöhnlich das Auftreten verschiedener „induzierter" Potentiale gleichzeitig erwartet werden kann, und endlich, dass das Schema in Fig. 5 nur der Übersichtlichkeit halber auf die drei Potentiale beschränkt worden ist. Es darf darum vom

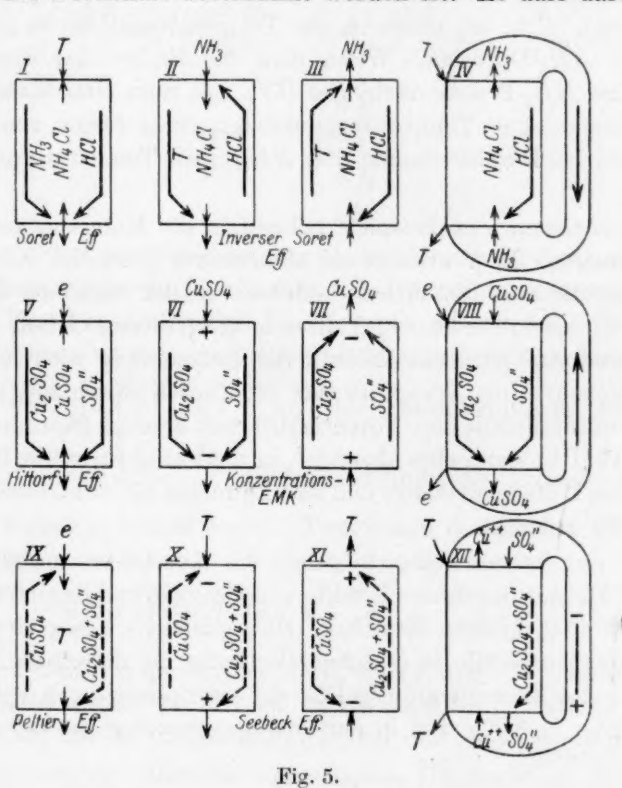


Fig. 5.

Schema nicht mehr als ein idealisiertes Bild der zu besprechenden Effekte erwartet werden. Um die Analogie zu unterstreichen, wurde von typischen Beispielen abgesehen.

Die ersten vier Beispiele (Fig. 5) behandeln die Kombination Temperatur—Konzentration. In I (Soret-Effekt) erzeugt ein Temperaturgradient einen in derselben Richtung verlaufenden Gradienten von Dissoziationsprodukten und einen entgegengesetzten von NH_4Cl. In II und III soll die Umkehrungsmöglichkeit des Effekts dargetan

werden. Die Endwände sollen nur für NH_3 durchlässig sein. An der Eintrittsstelle von NH_3 wird HCl verbraucht und NH_4Cl gebildet, es bildet sich also ein Konzentrationsgradient von NH_4Cl in der Richtung des NH_3-Druckes aus und ein entgegengesetzter Gradient für HCl. An der Eintrittswand verbindet sich NH_3 mit HCl (Wärmebildung), an der anderen Wand zersetzt sich NH_4Cl (Wärmeabsorption), d. h. es entsteht ein Temperaturgefälle in der Richtung der NH_3-Diffusion. Wenn man die Enden des Systems III durch eine NH_3-Brücke verbindet (IV), hat man eine Maschine, die beim Anlegen eines Temperaturgradienten einen Strom von NH_3 erzeugt und bei Durchströmung von NH_3 einen Temperaturgradienten erzeugt.

Die nächsten vier Beispiele behandeln die Kombination EMK–Konzentration. In V erzeugt ein elektrisches Potential ein Konzentrationsgefälle von Reduktionsprodukten in der Richtung des negativen elektrischen Stromes und ein entgegengesetztes Gefälle der Oxydationsprodukte (Hittorf-Effekt), die Erscheinung wird in VI und VII umgekehrt (die Wand ist nur für $CuSO_4$ durchlässig), wo ein Konzentrationsgefälle eine Potentialdifferenz erzeugt (Konzentrationskette). VIII ist dann eine Maschine, in der ein elektrisches Potentialgefälle eine Diffusion erzeugt und eine Diffusion ein elektrisches Potential wieder herstellt.

Die vier letzten Beispiele geben die Kombination EMK–Temperatur. Die gut bekannten Effekte von Peltier und Seebeck werden hier am $CuSO_4$-System illustriert. Hier erzeugt ein negativer Strom ein Temperaturgefälle in gleicher Richtung, in derselben Richtung liegt auch das Konzentrationsgefälle der entropiereicheren Verbindung ($^1/_2 Cu_2SO_4 + {^1/_2} SO_4''$), und in der entgegengesetzten das der entropieärmeren ($CuSO_4$).

Die Bedingung für das Entstehen eines stationären Zustands scheint sich dann in allen Fällen folgendermassen festlegen zu lassen: Das Anlegen eines Potentialgefälles ruft im System die Verschiebung eines Gleichgewichts hervor

$$(NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl,\quad CuSO_4 + e = {^1/_2} Cu_2SO_4 + SO_4'')$$

und zugleich eine entgegengesetzte Wanderung der Gleichgewichtskomponenten der rechten und linken Seiten.

Die eigentlichen Prozesse des Energieaustausches finden an den Wänden statt. Die Prozesse an den entgegengesetzten Wänden finden

bei verschiedenen Werten für die zwei sich austauschenden Potentiale statt, doch muss die gesamte ausgetauschte Energie an beiden Wänden gleich sein. Falls das angelegte Potential mit P_1 und das entstehende mit P_2 bezeichnet wird, scheinen folgende Bedingungen für die an der Wand stattfindenden Prozesse den stationären Zustand zu beherrschen:

$$d\bar F = \frac{\partial \bar F}{\partial P_1} dP_1 + \frac{\partial \bar F}{\partial P_2} dP_2 = 0 \quad \frac{\partial \bar H}{\partial P_2} = \text{const} \quad \frac{\partial^2 \bar H}{\partial P_1 \partial P_2} dP_1 + \frac{\partial^2 \bar H}{\partial P_2^2} dP_2 = 0 \qquad (12)$$

und daraus folgt

$$\frac{dP_2}{dP_1} = - \frac{\dfrac{\partial^2 \bar H}{\partial P_1 \partial P_2}}{\dfrac{\partial^2 \bar H}{\partial P_2^2}}. \qquad (13)$$

Wenn Potentiale verschiedener Energieformen im System erzeugt werden, haben wir ein gleichzeitiges Auftreten der entsprechenden Effekte. Für den idealen Fall IX ist wegen $d\bar F = 0$ $d\bar H = T d\bar S$. Die Reaktionswärme an der einen Wand ist also $T d\bar S$ und an der anderen Wand $(T + dT)\left(dS + \frac{\partial \bar S}{\partial T} dT\right)$. Aus der Wärmetönung an der Wand erhält man direkt $d\bar S = \frac{d\bar H}{T}$ für den stattfindenden Prozess, den man aus dem Faraday-Gesetz kennt. Treten nun die Effekte IX und V gleichzeitig auf, so ist

$$d\bar H = (T + dT)\left(dS + \frac{\partial \bar S}{\partial T} dT + \frac{\partial \bar S}{\partial N} dN\right), \qquad (14)$$

da aber bei kleiner angewandter EMK die dT und dN verschwindend klein gemacht werden können, ist $d\bar H$ ein Mass für die latente Wärme des Prozesses bei der Ausgangstemperatur und -konzentration[1]).

Es sei bemerkt, dass die vorstehenden Überlegungen sich leicht auf andere Energieformen (Strahlung, Gravitation) ausdehnen lassen, aber dass sie sich nur auf experimentelle Anordnungen beziehen, die zu stationären Zuständen führen. Sie sind also auf den Joule-Effekt und den Thomson-Effekt bei üblicher experimenteller Anordnung nicht anwendbar.

---

[1]) In Übereinstimmung mit Überlegungen über den Peltier-Effekt (B. Bružs, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 392. 1931).

Zusammenfassung.

Das Problem des Ludwig-Soret-Effekts wird durch Anwendung der Thermodynamik und der Gesetze des stationären Wärmeflusses gelöst.

Der Soret-Koeffizient einer Lösung kann aus rein thermodynamischen Eigenschaften der Lösung vorhergesagt werden.

Der Ludwig-Soret-Effekt ist ein Spezialfall eines allgemeinen dynamischen Effekts ebenso wie die Effekte von Peltier, Seebeck, Hittorf und viele andere.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Dean G. N. Lewis und Prof. E. D. Eastman für die fördernde Kritik dieser Arbeit zu danken.

Berkeley, Calif., University of California.

Über aktivierte Kohle.

Von

Satyaprasad Roychoudhury und Inanendra Nath Mukherjee.

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

Die elektrische Ladung aktiver Kohleproben wird untersucht. Die erzielten Resultate werden im Hinblick auf das Adsorptionsvermögen diskutiert.

Schilow und seine Mitarbeiter[1]) haben kürzlich aus reinem Zucker Kohle hergestellt, die 1. nur Säure (Salzsäure) jedoch kein Alkali (Natronlauge), 2. nur Alkali aber keine Säure und 3. sowohl Säure als auch Alkali adsorbiert. Es ist schwierig diese Resultate wie auch die Beobachtung von Kruyt und Kadt[2]), dass in Sauerstoff aktivierte Zuckerkohle eine negative Ladung hat und Alkali adsorbiert, mit der „Gaselektrodentheorie" von Frumkin[3]), der für diese Fälle das Vorhandensein von sauren Stoffen annimmt, in Einklang zu bringen. Auch die von Dubinin[4]) bei Veränderung der Aktivierungsbedingungen der Kohle gefundenen verschiedenen Grade der Adsorption aliphatischer Säuren stimmen nicht mit dieser Theorie überein, die voraussetzt, dass die Wasserstoffionenaktivität der einzige bestimmende Faktor für die Adsorption von Säure oder Alkali ist. Überdies ist die geforderte quantitative Beziehung zwischen den adsorbierten Säure- und Alkalimengen und den entsprechenden Mengen des bei diesem Prozess verbrauchten gasförmigen Sauerstoffs und Wasserstoffs nicht gerechtfertigt. Frumkin[5]) weist darauf hin, dass das Wesentliche das thermodynamische Potential des Sauerstoffs in der Kohleelektrode ist, und dass es gleichgültig ist, ob der Sauerstoff frei oder als Oxyd in der Kohle vorhanden ist. Jedoch ist die eigentliche Funktion des Sauerstoffs sehr wichtig. Schilow[6]) hat gezeigt,

---

[1]) Schilow und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **133**, 188. 1928. **136**, 34. 1928. (A) **143**, 41. 1929. **148**, 233. 1930. **149**, 211. 1930. **150**, 31. 1930. Koll. Z. **52**, 107. 1930. [2]) Kruyt und Kadt, Koll. Z. **47**, 44. 1929. [3]) Frumkin, Z. anorg. Ch. **158**, 84. 1926. Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141, 290. 1929. **147**, 125. 1930. **150**, 421. 1930. **151**, 87. 1930. Koll. Z. **51**, 123. 1930. [4]) Dubinin, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 145. 1930. [5]) Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 141. 1930. [6]) Schilow, Koll. Z. **52**, 107. 1930.

dass die Adsorptionskurve von Säure an entgaster Kohle bei verschiedenen Sauerstoffdrucken eine Form zeigt, die der in dieser Theorie geforderten exponentiellen Beziehung widerspricht. FRUMKIN schreibt dies einer Sättigung der Kohle mit Sauerstoff zu[1]). Wenn man Kohle bei hoher Temperatur bis zu hohem Vakuum entgast und dann Luft einbringt, findet man, dass die Adsorption von Valeriansäure wächst, während die Fähigkeit Salzsäure zu adsorbieren abnimmt[2]). Ferner zeigen die folgenden Beobachtungen, dass die Anwendbarkeit der Gaselektrodentheorie begrenzt ist: a) H_2-Kohle adsorbiert Säure. Dies macht die Annahme von FRUMKIN[3]) einer zusätzlichen lockeren Adsorption, ähnlich der an einer Berührungsfläche von Luft und Wasser, notwendig. b) Negative Adsorption von Salz- und Schwefelsäure[4]). FRUMKIN schreibt diese Tatsache, für die man mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch andere Faktoren verantwortlich machen kann, einer Adsorption von Wasser durch die geladene Oberfläche zu[5]). c) Auch wird die Rolle, die die Asche spielt, von dieser Theorie nicht berücksichtigt. Wie FRUMKIN festgestellt hat, können die Versuche des einen von uns[6]) nicht durch die Gaselektrodentheorie erklärt werden. Ein saures oder basisches Oxyd von konstanter Zusammensetzung wirkt wie ein Reservoir von Wasserstoff- und Hydroxylionen und reguliert deren Konzentration unabhängig von dem Vorhandensein gasförmigen Sauerstoffs oder Wasserstoffs. Abgesehen davon muss das Auftreten eines Überschusses adsorbierter Kationen oder Anionen (die Wasserstoff- oder Hydroxylionen enthalten) an der Kohleoberfläche, derselben auch eine Ladung erteilen, die nicht durch die Gaselektrodentheorie erklärt werden kann. Sowohl FRUMKIN wie SCHILOW haben versucht die elektrische Ladung der Kohleoberfläche mit ihrem Verhalten bei solchen Adsorptionsprozessen in Beziehung zu bringen; doch sind unter ihren experimentellen Bedingungen keine Ladungsmessungen benutzbar.

SCHILOW hält daran fest, dass Kohle ein negatives Adsorbens sei, stark Anionen adsorbiert und, wenn sie rein ist, in Berührung mit Wasser oder in neutralen Elektrolyten eine negative Ladung zeigen sollte. Die Adsorption von Säure wird einer Überdeckung der Anionen durch aus der Lösung stammende Wasserstoffionen,

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **150**, 431. 1930. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **150**, 433. 1930. [3]) FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 434. 1930. [4]) FRUMKIN und SCHILOW, loc. cit. [5]) Phil. Mag. **44**, 321. 1922. [6]) J. Indian chem. Soc. **2**, 219. 1925.

einer „Molarisation", wie er es nennt, zugeschrieben, sowie der Existenz eines Adsorptionspotentials der Kationen analog der elektrochemischen Spannungsreihe. Es wird gezeigt werden, dass im Gegensatz zur Annahme von SCHILOW sorgfältig gewaschene, aktivierte Kohle stets eine positive Ladung annimmt.

Dass die Adsorption von Ionen, die hydrolytische Adsorption und die Adsorption von Elektrolyten eng mit der elektrischen Ladung verknüpft sind, ist von MUKHERJEE und seinen Mitarbeitern[1]) gezeigt worden. Die elektrische Ladung der Kohleoberfläche interessiert auch mit Bezug auf die Arbeiten von FROMAGEOT[2]) und PHLEPS und PETERS[3]), aus welchen hervorgeht, dass Kohle neutrale Säuremoleküle und nicht Ionen adsorbiert. Hingegen fand UMETSU[4]), dass Säuren und Alkalien einen bemerkbaren Einfluss auf die elektrische Ladung der Oberfläche zeigen.

In der vorliegenden Arbeit werden einige wichtige Beobachtungen des einen von uns angegeben[5]):

Die Reinigung verschiedener Proben und die Änderung ihrer Ladung durch Elektrolyte.

Sowohl Tier- als auch Zuckerkohle zeigte nach der Aktivierung negative Ladung. Sie wurde nach der üblichen Behandlung mit Säure acht- bis zehnmal mit kochendem Leitfähigkeitswasser digeriert (dabei wurden jedesmal für etwa 25 g Kohle 500 cm³ Wasser genommen). Durch weiteres wiederholtes Kochen mit Leitfähigkeitswasser nach der Aktivierung wurde festgestellt, dass die aktivierten Proben fremde Substanzen enthielten. Die Abnahme der Leitfähigkeit des Waschwassers stellt einen Massstab für die Reinigung dar. Die Folge dieser Behandlung war, dass die Ladung beider Proben anderes Vorzeichen annahm. D. h. die Proben wurden positiv geladen. Die Ladung wurde durch elektroosmotische Versuche bestimmt (Einzelheiten in der Arbeit von ROYCHOUDHURY).

Die Proben I und II in der Tabelle 1 wurden vor der Aktivierung mit einer bestimmten Menge heissen Wassers digeriert. III wurde durch weitere Aktivierung bei 600° (2 Stunden) gewonnen. IV schliess-

[1]) MUKHERJEE und Mitarbeiter, Phil. Mag., loc. cit. J. Indian chem. Soc. **2**, 219. 1925. Pr. Indian. Sci. Congress **1929**, 93. Koll. Z. **49**, 362. 1929. [2]) FROMAGEOT, C. r. **179**, 972, 1404. 1924. (Nature, Sept. 14. 1929.) [3]) PHELPS und PETERS, Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 554. 1929. [4]) UMETSU, Bioch. Z. **135**, 442. 1923. [5]) S. P. ROYCHOUDHURY, wird im J. Indian chem. Soc. veröffentlicht.

Tabelle 1.

Probe Nr.	Spez. Leitfähigkeit der Flüssigkeit	Elektroosmotische Bewegung der Blase in cm/3 Min.
I	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$-0{\cdot}2$
II	$0{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	$-0{\cdot}5$
III	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$	$-1{\cdot}45$
IV	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$	$+0{\cdot}25$
V	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$	$+0{\cdot}9$

lich erhielt man durch digerieren und folgende Aktivierung (600°, 6 Stunden) aus III. Die Leitfähigkeit des Waschwassers dieser Probe hat denselben Wert wie bei III, doch kehrt sich das Vorzeichen der Ladung um. Wenn man diese Probe weiter wäscht, so nimmt die Leitfähigkeit des Waschwassers der so erhaltenen Kohle (V) einen konstanten Wert an, zeigt jedoch eine grössere positive Ladung. Diese Ergebnisse zeigen, dass sowohl durch digerieren wie durch aktivieren die Kohle positive Ladung annimmt. Auch wird so gezeigt, dass die besten Anzeichen für die Reinheit der verschiedenen Kohleproben 1) die elektrische Ladung und 2) die Leitfähigkeit des Waschwassers sind. Die nachstehende Tabelle zeigt auch, dass die anderen Kohlen im unreineren Zustand negativ geladen sind, aber in Berührung mit Wasser bei fortgesetztem Waschen positive Ladung bekommen.

Tabelle 2.

Probe	Bewegung der Blase in cm/3 Min.
Mercks Original Blutkohle	$-\ 0{\cdot}8$
„ „ „ , gereinigt wie angegeben, aber nicht aktiviert	$+\ 0{\cdot}14$
„ „ „ , gereinigt und aktiviert	$+\ 0{\cdot}24$
Mercks Original aktive Kohle („active Carbon")	$-\ 1{\cdot}69$
„ „ „ „ , gereinigt und aktiviert	$+\ 0{\cdot}8$
Zuckerkohle, unrein (gewonnen durch Verbrennung von Rohrzucker)	$-\ 4{\cdot}3$
„ , gereinigt und aktiviert	$+\ 1{\cdot}5$
„ „ „ „ , durch Trocknung von Rohrzucker mit H_2SO_4 gewonnen	$+\ 2{\cdot}07$
Mercks Original Tierkohle	$+\ 1{\cdot}9$
„ „ „ , gereinigt und aktiviert	$+\ 1{\cdot}1$
Gelatinekohle, unrein	$-13{\cdot}0$
„ , gereinigt und aktiviert	$+\ 0{\cdot}2$

Einer von uns[1]) stellte fest, dass MILLERS aktivierte Zuckerkohle positive Ladung zeigt. Die positive Ladung der Zuckerkohle zeigt eine stärkere „Primär"-Adsorption von Wasserstoffionen im Vergleich zu den Hydroxylionen an, oder von Komplexkationen, die während der Aktivierung oder Verkohlung gebildet wurden. Etwa vorhandene Hydroxylionen oder Anionen schwacher Säuren werden auf der flüssigen Seite der Berührungsfläche, die die bewegliche Lage der Doppelschicht bildet, bleiben und in der positiven Ladung äquivalenten Mengen vorhanden sein. Beim Hinzusetzen von neutralen Salzen, z. B. von Natriumchlorid werden infolge der thermischen Verteilung die Hydroxylionen oder Komplexionen durch Chlorionen ersetzt und erscheinen als freies Alkali in der Lösung. Eine ähnliche Beziehung zwischen Ladung und hydrolytischer Adsorption zeigt sich in den folgenden Beobachtungen an Tierkohle (0·15% Asche).

Tabelle 3. 5 g Kohle und 50 cm³ Lösung.

	Negativ		Positiv (74·2 % Wasser)	
	Anfangs-Konz.	End-Konz.	Anfangs-Konz.	End-Konz.
HCl	0·01	0·01	0·0097	0·00824
KOH	0·01	0·007	0·0097	0·00756
KCl	0·01	0·0086 (sauer)	0·0097	(neutral)
KCl	—	—	0·00485	„

Die Beobachtung, dass Anionen adsorbiert werden, wird dadurch bekräftigt, dass die Tierkohle von Merck (aus der unsere Tierkohle hergestellt wurde) positiv geladen ist (Tabelle 2). Nach der Behandlung mit Säure und bei anfänglichem Waschen zeigt sie jedoch negative Ladung, um bei weiterer sorgfältiger Reinigung wieder positive Ladung anzunehmen. Überdies adsorbiert positive Tierkohle stärker Benzoesäure als negative dies tut[2]).

Es ist also sicher, dass im Gegensatz zu SCHILOWS Forderungen die überstarke Adsorption (primär) sowohl von Kationen als auch von Anionen an der festen Seite der Berührungsfläche in Betracht gezogen werden muss.

---

[1]) S. P. ROYCHOUDHURY, loc. cit. Sogar negativ geladene Zuckerkohle kann hydrolytisches Freiwerden von Alkali zeigen, wenn die Primäradsorption von Wasserstoffionen stark und die Oberfläche ungesättigt ist. [2]) Die Einwirkung der Menge des Adsorbens auf das Adsorptionsgleichgewicht wurde ebenfalls untersucht (ROYCHOUDHURY). Auch wurde gezeigt, dass die Aktivierungsbedingungen die Natur der gebildeten Substanzen bestimmen.

Einwirkung der Elektrolyte auf die Ladung der verschiedenen Kohleproben.

Tabelle 4. (Zuckerkohle: Asche 0·02%).
Die Zahlen geben die Bewegung der Blase in cm/3 Min.

Konz.	HCl Probe 1	HCl Probe 2	H_2SO_4 Probe 3	$NaOH$[1] Probe 1
0	+ 1·5	(+ 1·3)	+ 0·13	+ 0·9
0·0001 norm.	− 0·25	(− 0·35)	− 0·1	− 0·25
0·0002 „	− 0·25	(− 0·4)	− 0·45	− 0·38
0·001 „	+ 1·0	(+ 0·78)	− 3·0	− 0·91

Tabelle 5. Die Zahlen geben die Bewegung der Blase in cm³/3 Min.

Konz.	Tierkohle 0·15% Asche			Blutkohle 0·31% Asche		Merck Aktivkohle 7·5% Asche	Gelatinekohle 6·2% Asche
	HCl Probe 1	$NaOH$ Probe 1	$NaOH$ Probe 2	HCl	H_2SO_4	HCl	H_2SO_4
0	+ 1·08	+ 0·81	+ 0·76	+ 2·1	+ 2·1	+ 0·8	+ 0·2
0·0001 norm.	+ 2·35	+ 2·15	+ 1·85	—	—	+ 1·16	—
0·0002 „	+ 4·75	+ 1·7	+ 2·23	+ 4·0	+ 2·54	+ 3·1	− 0·45
0·001 „	+ 1·4	+ 1·16	—	+ 1·5	+ 1·91	—	− 1·15
0·008 „	—	− 0·99	− 4·8	—	—	+ 5·2	—

Positiv geladene Zuckerkohle (Tabelle 4) bekommt beim Vorhandensein sehr geringer Salzsäurekonzentration negative Ladung. Bei höheren Konzentrationen wird die Ladung wieder positiv. Bei gleichen Konzentrationen Schwefelsäure und Natronlauge dagegen bleibt sie negativ. Aus diesen Tatsachen geht hervor, dass die feste Seite der Berührungsfläche mit Wasserstoff-, Hydroxyl-, Sulfat- und Chlorionen reagieren kann, und dass die Verteilung der Ionen[2]) berücksichtigt werden muss. Die Annahme der Bildung eines „ionogenen" Komplexes leidet aber an einem augenfälligen Mangel, der trotzdem allgemein übersehen wird. Die Bildung des „ionogenen" Komplexes erklärt nicht, warum ein Teil desselben (ein Ion des Komplexes) in der festen Oberfläche sitzt und der andere in der beweglichen Lage der Doppelschicht. Die anfänglich positive Ladung, die durch eine negative und wieder eine positive (Zuckerkohle mit Salzsäure) abgelöst wird, zeigt deutlich, dass man diesem Sitz des Ions besondere Aufmerksamkeit zuwenden muss. Auch der Schluss von Phelps und Peters (loc. cit.) und Fromageot (loc. cit.), dass Kohle selektiv un-

[1]) Die Adsorption von atmosphärischer Kohlensäure muss bei der Darstellung der Ergebnisse in Betracht gezogen werden. [2]) Mukherjee, loc. cit.

dissoziierte Säuremoleküle und nicht Ionen adsorbiert, wird nicht durch die oben angeführten Tatsachen unterstützt.

Die verstärkende Wirkung, die Natronlauge auf die negative Ladung ausübt (Tabelle 4), weist auf zwei Möglichkeiten hin: 1. Die auf der festen Seite der Berührungsfläche vorhandenen adsorbierten Kationen werden teilweise durch die Alkalimetallionen in der beweglichen Schicht verdrängt, so dass die freie negative Ladung wächst. 2. Das Anwachsen derselben wird entweder durch die Primäradsorption von Hydroxylionen hervorgerufen oder dadurch, dass diese mit den in der Oberfläche vorhandenen Elektrolyten Anionen bilden. Das Fehlen einer Adsorption von Natronlauge durch positiv geladene Zuckerkohle sowie die in einigen Beispielen angeführte negative Adsorption von Alkali können mit dem beobachteten Anwachsen der negativen Ladung in Verbindung gebracht werden. Dies zeigt das Vorhandensein von Kationen und Anionen und einen Platzwechsel der Kationen aus der festen in die flüssige Seite der Berührungsfläche an[1]). Höhere Aktivierungstemperaturen ergeben eine merkbare Abnahme der adsorbierten Mengen.

Die Versuche an den anderen Kohleproben zeigen, dass die Menge und Natur der anorganischen Substanzen einen bedeutenden Einfluss ausüben, jedoch ist die vorhandene Asche nicht der einzige bestimmende Faktor. Die Art der Aktivierung hat einen definierten Einfluss. Unter der Einwirkung von Natronlauge wächst die positive Ladung von Tierkohle (Tabelle 5) und wird erst bei 0·008 norm. negativ. Das anfängliche Anwachsen der positiven Ladung stimmt mit der Annahme, dass Kationen und Anionen an der Oberfläche vorhanden sind, überein. Die schwache Adsorption von Alkali zeigt entweder die Adsorption von Hydroxylionen selbst an, oder die Bildung von Anionen durch diese. Das Wachsen der positiven Ladung bedeutet, dass Anionen von der festen zur flüssigen Seite der Doppelschicht wandern.

Die relative primäre und elektrische Adsorbierbarkeit der Ionen und ihre Konzentration bestimmt ihre Verteilung. Die Natur der reinen Kohleoberfläche, der Aschenbestandteile und die schon in der Oberfläche vorhandenen Elektrolyte bestimmen das Verhalten einer Probe.

[1]) Siehe auch die Untersuchung von Mukherjee und Iyer (J. Indian chem. Soc. 3, 307. 1928). Sie fanden, dass verschiedene Chloride in derselben Konzentration die positive Ladung von Kupferhydroxydoberflächen im gleichen Ausmass steigern.

Calcutta, Departm. of Chem., Univ. College of Sci. and Techn.

Über aktivierte Kohle.

Von

A. Frumkin, R. Burstein und P. Lewin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 31.)

Die Einwände, die in der gleichnamigen Arbeit von S. ROYCHOUDHURY und J. N. MUKHERJEE gegen die von FRUMKIN und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Adsorption von Elektrolyten an Kohle angeführt sind, werden kritisch erörtert. Resultate neuer Versuche über die Abhängigkeit der Säureadsorption von der zur Verfügung stehenden O_2-Menge werden angeführt.

Durch das Entgegenkommen der Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie hatten wir die Möglichkeit, von der Arbeit der Herren ROYCHOUDHURY und MUKHERJEE Kenntnis zu nehmen. Die indischen Forscher äussern Zweifel an der Richtigkeit der von dem einen von uns aufgestellten „Gaselektrodentheorie“ der Elektrolytadsorption an aktivierter Kohle, doch scheint es uns, dass die von ihnen ausgeführten Versuche nicht geeignet sind, Aussagen über diese Theorie zu machen. Diese Theorie stellt nämlich gewisse Zusammenhänge zwischen der Anwesenheit adsorbierter aktiver Gase und dem Adsorptionsverhalten der Kohle Elektrolyten gegenüber auf; Versuche über die Adsorption von Elektrolyten, die mit Beobachtungen über das Verhalten und die Rolle der Gasbeladung nicht verknüpft sind, können also gar nichts über den Gültigkeitsbereich der Theorie aussprechen. Im übrigen möchten wir noch folgendes bemerken. Dass aktivierte Kohle sich wie eine Sauerstoffelektrode verhält, d. h. gasförmigen Sauerstoff in OH'-Ionen überführen kann, ist keine Theorie, sondern eine experimentelle Tatsache; ähnliches gilt von der platinierten Kohle als Wasserstoffelektrode. Das Potential dieser Elektroden hängt in bekannter Weise von dem p_H der Lösung ab. Um das Zustandekommen eines Potentialsprungs zu erklären, welcher auf diese Weise von der Konzentration eines Ions bestimmt wird, muss man die Existenz eines Ionenaustausch- und Ionenadsorptionsvorganges annehmen, ohne den die Ausbildung der Doppelschicht und folglich auch die Einstellung der richtigen Potentialdifferenz unmöglich wäre.

Zieht man die wahrscheinliche Grösse der Kohlenoberfläche und die Kapazität der Doppelschicht in Betracht[1]), so ergibt sich, dass

[1]) BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 156. 1929.

die für diese Vorgänge notwendigen Ionenmengen gerade von der Grössenordnung der tatsächlich von der Kohle adsorbierten Ionenmengen sind. Ausserdem stimmen die beobachteten Adsorptionserscheinungen ihrem qualitativen Charakter nach durchaus mit dem überein, was man unter den einfachsten Annahmen bei der Ausbildung der Doppelschicht erwarten könnte. Unter diesen Umständen erscheint es durchaus begründet, wenn man behauptet, dass der beobachtete Ionenadsorptionsvorgang mit dem identisch ist, welcher zur Ausbildung der Doppelschicht führt, die für den Potentialsprung gasbeladene Kohle–Lösung verantwortlich ist. Und dies ist der eigentliche Kern der aufgestellten Theorie[1]).

Diese Theorie hat eine ganze Reihe von neuen Erscheinungen vorherzusagen erlaubt, deren Möglichkeit früher gar nicht vermutet wurde, wie z. B. die Adsorptionseigenschaften von wasserstoffgesättigter Kohle und von Platinmohr, die Aufzehrung von H_2 und O_2 bei der Elektrolytadsorption, die Nichtadsorption von Elektrolyten an entgaster Kohle, den Einfluss der Gasatmosphäre auf die Stabilität von Kohlesuspensionen usw.

Es ist aber zu beachten, dass, trotzdem die elektrochemische Auffassung uns eine Reihe von wesentlichen Zügen des Adsorptionsvorgangs vorherzusagen erlaubt, die Aussagen, die man auf Grund dieser Theorie über den Adsorptionsvorgang machen kann, durchaus nicht eindeutig sind. Das folgt schon aus der bekannten Tatsache, dass demselben Werte des Potentialsprungs eine sehr verschiedene Struktur der Doppelschicht entsprechen kann. Es lagern sich nämlich über die einfachen, rein ladungsbedingten Adsorptionserscheinungen oft noch spezifische, von individuellen Eigenschaften abhängige Effekte, zu denen in unserem Falle z. B. die schwache Adsorption von anorganischen Säuren an wasserstoffgesättigter platinierter Kohle gehört, welche bei höheren Konzentrationen beobachtet wird[2]). Diese Erscheinungen gehen über den Rahmen der Theorie in ihrer einfachsten Form hinaus, widersprechen ihr aber keinesfalls.

Die indischen Autoren erheben gegen unsere Theorie noch den Einwand, dass sie den verschiedenen Einfluss der Inaktivierung der Kohle auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber verdünnter Salzsäure und Valeriansäure nicht zu erklären vermag und die Rolle der Asche

---

[1]) Vgl. Frumkin und Obrutschewa, Z. anorg. Ch. **158**, 84. 1926. Lange und Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171. 1930. Z. physikal. Ch. (A) **147**, 470. 1930.
[2]) Burstein, Frumkin und Lawrowskaja, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 421. 1930.

nicht berücksichtigt. Den ersten Umstand glauben wir ganz im Gegenteil als eine Bestätigung der Theorie betrachten zu dürfen, da nach unserer Auffassung die Adsorption von HCl (in Gegenwart von O_2) und von Valeriansäure, welche bekanntlich als ein Nichtelektrolyt aufgenommen wird, auf einem ganz verschiedenen Mechanismus beruht[1]). Was die Rolle der Asche anbetrifft, so mag dieses Problem an sich recht interessant sein, wir haben es aber bewusst aus unseren Betrachtungen ausgeschlossen.

Es ist uns leider unverständlich geblieben, wie sich ROYCHOUDHURY und MUKHERJEE den Mechanismus der hydrolytischen Adsorption an Kohle erklären. Es wird gesagt „etwa vorhandene Hydroxylionen oder Anionen schwacher Säuren werden . . . beim Hinzusetzen von neutralen Salzen . . . durch Chlorionen ersetzt und erscheinen als freies Alkali in der Lösung". Da Anionen schwacher Säuren nicht als freies Alkali erscheinen können, muss es sich schon um Hydroxylionen handeln; entstehen letztere aber nicht aus adsorbiertem Sauerstoff, wie wir es annehmen, so sollte man eine andere Quelle für diese Ionen angeben.

In der Arbeit von ROYCHOUDHURY und MUKHERJEE werden auch einige elektrosmotische Versuche mit reiner Zuckerkohle beschrieben. Diese führten zu einem überaus merkwürdigen Ergebnis, welches mit keiner uns bekannten Tatsache in Parallele zu bringen ist. Die positive Kohle wurde nämlich durch verdünnte Säuren (HCl und H_2SO_4) negativ aufgeladen. Bei höheren Konzentrationen wird die Ladung in HCl positiv, bleibt dagegen in H_2SO_4 negativ, und zwar stärker negativ als in gleich konzentrierten $NaOH$-Lösungen. Das elektrokinetische Verhalten von aktivierter Kohle wurde in unserem Laboratorium ausführlich von Herrn A. PILOJAN untersucht und die Resultate sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die Einwirkung von Säuren auf die Ladung der Kohle verlief aber in diesen Versuchen durchaus normal und eine Umladung der positiven Kohle durch HCl wurde nie beobachtet.

Wir möchten schliesslich noch auf die Frage der Einwirkung von kleinen O_2-Mengen auf die Adsorptionsfähigkeit der Kohle Säuren gegenüber etwas näher eingehen. Nach den Versuchen der einen von uns [Fräulein BURSTEIN[2])] adsorbiert entgaste Kohle HCl aus ver-

---

[1]) BRUNS und FRUMKIN, loc. cit., S. 150. [2]) BURSTEIN, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 431. 1930. Koll. Z. **51**, 123. 1930.

dünnten Lösungen gar nicht, bei Zugabe von kleinen O_2-Mengen ist die aufgenommene HCl-Menge dem zur Verfügung stehenden Sauerstoffvorrat zunächst äquivalent, in Anwesenheit eines Sauerstoffüberschusses wird aber bei der Adsorption der Säure nur ein Teil des Sauerstoffs umgesetzt. Dieses Verhalten steht, wie leicht einzusehen, mit den Forderungen der „Gaselektrodentheorie“ in Übereinstimmung.

Schilow und Tschmutow[1]) haben dann in einigen Arbeiten, auf die sich auch die indischen Autoren beziehen, die Abhängigkeit der nachfolgenden Säureadsorption von dem Druck des Sauerstoffs, der in das Gefäss mit der entgasten Kohle eingelassen wurde, untersucht. Sie fanden im Gegensatz zu dem oben Angeführten folgendes: 1. Die Kohle adsorbierte verdünnte Säure auch nach möglichst starker Entgasung. 2. Die Grösse der HCl-Adsorption änderte sich bei Zugabe von kleinen O_2-Mengen zunächst nicht wesentlich, um dann in einem engen Druckintervall rasch anzuwachsen. Schilow und Tschmutow nehmen an, dass in diesem Intervall ein Übergang aus einem niedrigeren Oberflächenoxyd A, welches bei der Entgasung nicht zerstört wird, in ein höheres Oxyd B erfolgt.

Um diese Diskrepanz aufzuklären, beschlossen wir, diese Versuchsserie noch einmal zu wiederholen, wobei die Enddrucke des Sauerstoffs in weiten Grenzen variiert wurden. Die Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 1 angegeben.

Tabelle 1.

Enddruck p in Millimeter	Milliäquivalente O_2 adsorbiert pro Gramm Kohle	Milliäquivalente HCl adsorbiert pro Gramm Kohle
Kein Sauerstoff eingelassen (10^{-6})	0	0
0·0004	$1·6 \cdot 10^{-2}$	$2·1 \cdot 10^{-2}$
0·0004	$2·4 \cdot 10^{-2}$	—
0·0006	$3·3 \cdot 10^{-2}$	$3·3 \cdot 10^{-2}$
0·0009	$3·4 \cdot 10^{-2}$	$3·6 \cdot 10^{-2}$
0·0012	$4·3 \cdot 10^{-2}$	—
0·0075	$7·9 \cdot 10^{-2}$	—
0·058	$10·0 \cdot 10^{-2}$	$7·7 \cdot 10^{-2}$
0·152	$10·0 \cdot 10^{-2}$	$8·1 \cdot 10^{-2}$
1·02	$12·5 \cdot 10^{-2}$	$9·0 \cdot 10^{-2}$
4·0	—	$9·4 \cdot 10^{-2}$

Die Kohle wurde 48 Stunden bei 950° im Hochvakuum entgast und auf Zimmertemperatur gebracht. Dann wurde eine bestimmte

[1]) Schilow und Tschmutow, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 233. 1930. **150**, 31. 1930.

Menge O_2 eingeführt und der Druck p nach praktischer Einstellung eines Gleichgewichts gemessen. Dazu waren bei niedrigeren Drucken etwa 1 Stunde, bei höheren 4 bis 6 Stunden erforderlich. Sodann wurde das Röhrchen mit der sorgfältig entgasten 0·01 norm. Salzsäure zertrümmert und der Adsorptionsversuch in der mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt.

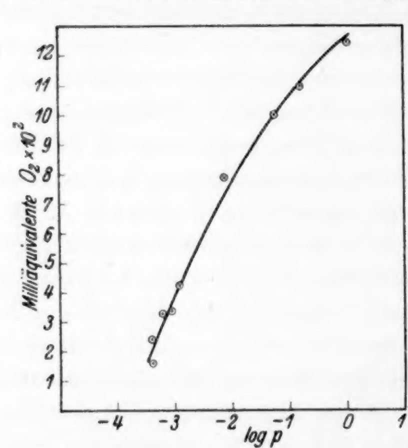


Fig. 1. Adsorption von Sauerstoff durch entgaste Kohle.

Aus Tabelle 1 können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Durch Entgasung der Kohle kann die HCl-Adsorption zum völligen Verschwinden gebracht werden (erste Reihe der Tabelle). Dieser Versuch wurde mehrfach und stets mit dem gleichen Resultat wiederholt.

2. In dem Masse, in dem der Kohle O_2 zur Verfügung gestellt wird, erlangt sie die Fähigkeit, HCl zu adsorbieren, wobei die aufgenommene HCl-Menge dem Sauerstoffvorrat zunächst äquivalent ist, um dann (bei höheren O_2-Mengen) hinter ihm zurückzubleiben.

3. Das Anwachsen der O_2-Adsorption ist auf ein grosses Druckintervall verteilt, die O_2-Adsorptionsisotherme (es handelt sich bekanntlich hier aber nicht um wirkliche Gleichgewichte) hat eine normale Form (Fig. 1). Die Streuung der Punkte ist allerdings ziemlich gross, was zum Teil durch die ungenügende Genauigkeit der Druckmessungen bei den kleinen Drucken bedingt wird, Anzeichen eines Übergangs von einer Oxydform in eine andere liegen aber sicher nicht vor.

Es bestehen hiermit keine Gründe, an den Schlüssen der früheren Arbeiten etwas zu ändern.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie. Laborat. f. physikal. Chemie.
September 1931.

Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. I.

Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage.

Von

Setsurô Tamaru, Kengo Siomi und Masaaki Adati.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 31.)

Die Dissoziationsdrucke von Calciumcarbonat werden durch eine Kombination von Wägung bei der Versuchstemperatur und Druckmessung sehr genau bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit denen von ANDRUSSOW sehr nahe überein.

Einleitung.

Seit einigen Jahren ist in unserem Laboratorium eine Reihe von Messungen über thermische Dissoziationsgleichgewichte von Carbonaten und Hydroxyden mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage, die wesentlich eine innerhalb eines geschlossenen Gefässes eingebaute kleine Mikrofederwaage darstellt, im Gange. Diese Waage zusammen mit einem Manometer erlaubte uns die Gewichtsveränderung eines festen Stoffes bei beliebiger Temperatur in Vakuum bzw. in Atmosphäre von Gas beliebiger Natur und beliebiger Konzentration zu verfolgen, und zwar mit einer Genauigkeit und Leichtigkeit, die nichts zu wünschen übrig liess. Die Waage, die in verschiedenen Formen zur Benutzung kam, hatte sich ausserdem bei der Bestimmung von Adsorptionskinetik und Adsorptionsgleichgewicht ausserordentlich bewährt. Bequemlichkeitshalber wollen wir die Waage im allgemeinen kurz mit „Thermanowaage“ bezeichnen und unten bei Neubestimmung der thermischen Dissoziationsgleichgewichte von Calciumcarbonat ausführlich erläutern.

Über den thermischen Zerfall des Calciumcarbonats liegen bekanntlich seit DEBRAY 1867 recht zahlreiche Untersuchungen vor, deren Resultate jedoch keine Übereinstimmung zeigen. So erreicht der Zersetzungsdruck nach der statischen Methode der Gleichgewichtsmessung 1 Atm. bei etwa 1100° C nach H. DEBRAY[1]), bei 812° C nach

[1]) H. DEBRAY, C. r. **64**, 603. 1867.

H. Le Chatelier[1]), bei 898° C nach J. Johnston[2]), bei 897° C nach F. H. Smyth und L. H. Adams[3]), bei 908 ± 5° C nach H. Riesenfeld[4]) und Pott[5]), bei 912° C nach D. Zavriev[6]) und bei 882° C nach L. Andrussow[7]). Durch Verfolgung der Temperaturgewichtskurve in Kohlensäureatmosphäre wurde diese Zersetzungstemperatur von O. Brill[8]) zu 825° C und nach der Methode der Erhitzungskurve von Friedrich[9]) zu 910° bis 920° C und von I. A. Hedvall[10]) zu 910° bis 926° C gefunden. Ausserdem haben in neuerer Zeit Bäckström[11]), Dutoit[12]), Hüttig und Lewinter[13]) und Matsui[14]) einige Messungen und Erwägungen dazu veröffentlicht.

Der Grund der vorliegenden Diskrepanz ist, wenn man von den üblichen, von den oben genannten Autoren schon oft hervorgehobenen Fehlerquellen, wie denen der Temperaturmessungen, der vorhandenen Verunreinigungen usw. absieht[15]), offenbar hauptsächlich darin zu suchen, dass einmal der Dissoziationsdruck bei den meisten Messungen nur von der einen Seite des Gleichgewichts, nämlich in der Richtung der Spaltung gemessen worden ist, und dann, dass die Druckmessung nicht durch den ganzen Bereich des Molenbruchs 0 bis 100% *CaO* systematisch verfolgt worden ist. Die Gefahr, dass die Zersetzungstemperatur unter dem gegebenen Kohlensäuredruck zu hoch ausfällt, kommt teilweise daher, dass die Kohlensäurespaltung oft erst nach merklicher Überhitzung stattfindet. So hat Andrussow bei der Spaltung von Marmor aus Carrara unter 1 Atm. Kohlensäuredruck 20° Überhitzung beobachtet und Matsui die Spaltung des Kalkspats in Kohlensäureatmosphäre erst bei 920° C gefunden. Andererseits fällt der Zersetzungsdruck zu hoch oder, was gleich ist, die Temperatur zu niedrig aus, wenn das Carbonat mit einer Spur Feuchtigkeit, Magnesiumcarbonat usw. verunreinigt ist. Werden die Messungen aber bei einer genau definierten Temperatur des Thermostats von beiden Seiten des Gleichgewichts durch den ganzen Bereich des Molen-

[1]) H. Le Chatelier, C. r. **102**, 1243. 1886. [2]) J. Johnston, J. Am. chem. Soc. **30**, 1357. 1908. **32**, 938. 1910. Z. physikal. Ch. **62**, 333. 1908. [3]) F. H. Smyth und H. L. Adams, J. Am. chem. Soc. **45**, 1167. 1923. [4]) H. Riesenfeld, J. Chim. physique **7**, 561. 1909. [5]) Pott, Diss., Freiburg i. Br. 1905. [6]) D. Zavriev, C. r. **145**, 428. 1907. [7]) L. Andrussow, Z. physikal. Ch. **116**, 81. 1925. [8]) O. Brill, Z. anorg. Ch. **45**, 275. 1905. [9]) Friedrich, Ztrblt. Min. **1912**, 654. [10]) I. A. Hedvall, Z. anorg. Ch. **98**, 47. 1916. [11]) Bäckström, Z. physikal. Ch. **121**, 289. 1926. [12]) Dutoit, J. Chim. physique **24**, 110. 1927. [13]) Hüttig und Lewinter, Z. angew. Ch. **41**, 1034. 1928. [14]) Matsui, J. Soc. chem. Ind. Japan **34**, 387. 1931. [15]) Vgl. Andrussow, loc. cit.

bruchs mit derselben chemisch reinen Substanzprobe verfolgt, so müsste man erwarten, dass diese Diskrepanz verschwindet, da auf diese Weise die Effekte der Überhitzung, der flüchtigen Verunreinigungen, der Reaktionsträgheit usw. wohl vermieden werden. Es ist auch zu beachten, dass sich infolge der schlechten Wärmeleitung von $CaCO_3$ bzw. CaO die richtige Temperaturmessung nur bei der statischen Methode der Gleichgewichtsmessungen oder wenigstens bei einem sehr langsamen Reaktionsgang erwarten lässt. Die Differentialmethode, wie die von ANDRUSSOW, ist an und für sich sehr elegant, doch muss man wünschen, dass sich die Zusammensetzung der erhitzten Probe und die Dichte des entweichenden Gases in jedem Augenblick der Messung unter den bestehenden Bedingungen des Druckes und der hohen Temperatur durch direkte Wägung, an Stelle der üblichen indirekten Methode, ermitteln lasse. Alle diese Bedingungen können dadurch leicht erfüllt werden, dass man eine Waage in Vakuum einschliesst, ihre Waageschale samt der zu untersuchenden Probe von Calciumcarbonat in einem hochtemperierten Thermostat aufhängt und so vorgeht, dass man das Gefäss mit einer Vakuumpumpe oder mit einem Kohlensäurereservoir nach Bedarf in Verbindung bringt, um die Zusammensetzung der Probe und den Druck der Gasphase beliebig zu ändern. Dann hat man es immer in der Hand, die gemessene Druckänderung, welche durch Abgabe bzw. Aufnahme des Gases seitens des festen Stoffs verursacht wird, mit der gemessenen Gewichtsänderung des letzteren direkt zu vergleichen und nötigenfalls die Dichte des in jedem Augenblick abgegebenen bzw. aufgenommenen Gases messend zu verfolgen. Dies ist das Prinzip der Messmethoden, deren wir uns bedienten.

1. Apparatur.

Der Hauptteil der Apparatur bestand aus einer Federwaage, welche in einem Raum gasdicht eingeschlossen war. Dieser Raum konnte nach Bedarf mit einer Diffusionspumpe, einem CO_2-Reservoir, einem MACLEOD- und Quecksilbermanometer verbunden werden. In Fig. 1 ist die ganze Anordnung und in Fig. 2 ein Teil der Apparatur schematisch abgebildet. Die Feder F aus Quarz (von etwa 1 mm Dicke und $3^1/_2$- bis $4^1/_2$mal kreisförmig gewunden) wurde links an einem Zahnrädersystem Z_1 (Fig. 2) befestigt, während das andere Ende vor einer ebenen Glasplatte J frei schwebte und mit einer Haarmarke C versehen war. An einer Stelle der Quarzfeder hing mittels

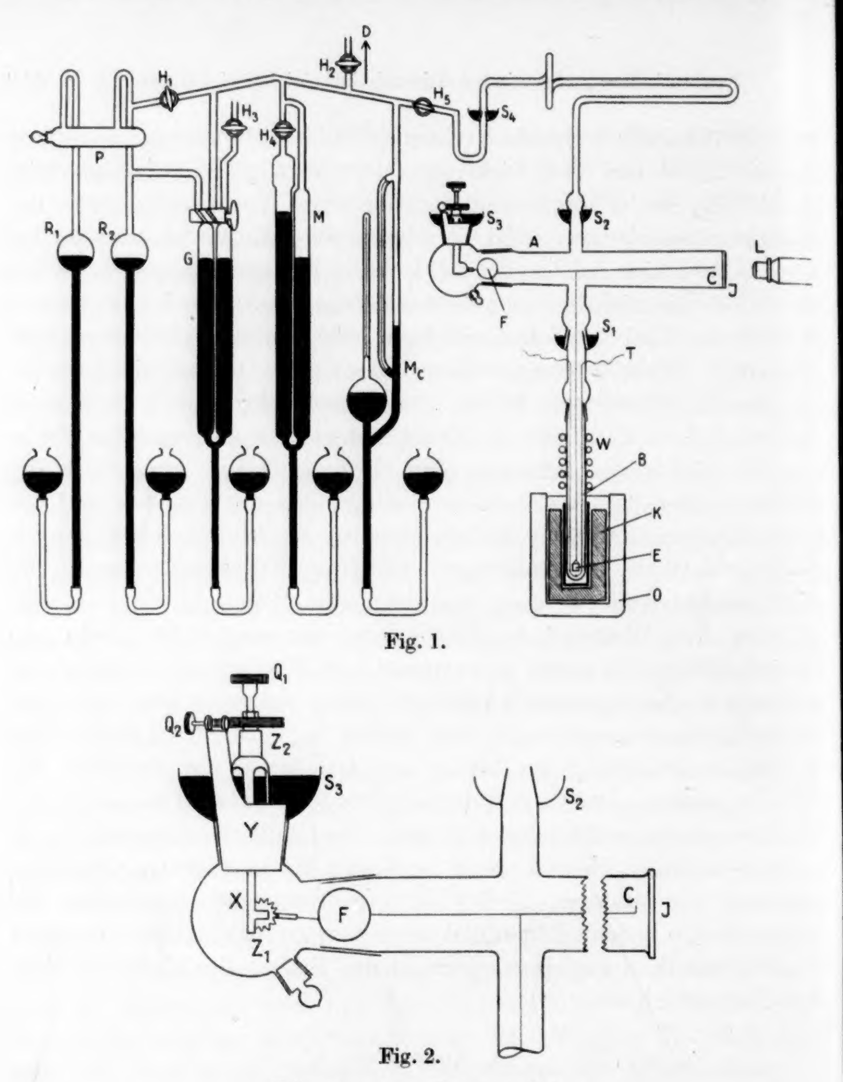


Fig. 1.

Fig. 2.

Erläuterung zu Fig. 1 und 2.

A = Glasgehäuse für Federwaage. B = Heizgefäss aus durchsichtigem Quarzrohr. C = Haarmarke an der Spitze der Quarzfeder. D = Diffusionspumpe. E = Ein die zu untersuchende Probe enthaltendes Platineimerchen. F = Feder aus dünnem Quarz. G = Gasbürette. H_1, H_2, H_3 = Hähne. J = Ebene Glasplatte. K = Thermostat aus Kupferklotz. L = Fernrohr mit Okularmikrometer. Mc = MacLeod-Manometer. M = Quecksilbermanometer. O = Elektrischer Ofen. $P = P_2O_5$-Rohr. Q_1 = Schraubenkopf für vertikale Bewegung der Feder. Q_2 = Schraubenkopf für horizontale Bewegung der Feder. $R_1, R_2 = CO_2$-Reservoir. S_1, S_2, S_3 = Schliffe, teilweise mit Quecksilberdichtung. T = Thermoelement. W = Wasserkühlung. X = Bewegliche und drehbare Achse, welche in Verbindung mit dem Zahnrädersystem Z_1, Z_2 die Quarzfeder beliebig in horizontaler und vertikaler Richtung zu dirigieren erlaubt. Y = Dichtung mit beweglicher und drehbarer Achse aus Stahl. Z_1, Z_2 = Zahnräder und Befestigungsmechanismus für die Quarzfeder aus Stahl.

eines dünnen Platindrahtes (0·04 mm Dicke) ein Platineimerchen E (Fig. 1), welches die zu untersuchende Calciumcarbonatprobe enthielt. Der Teil des Gefässes, in dem sich das Eimerchen befand, bestand aus durchsichtigem Quarzrohr und wurde mittels eines elektrischen Ofens von aussen stark erhitzt. Die Gewichtsänderung des zu untersuchenden Stoffs im Eimerchen verursachte Auf- bzw. Abwärtsbewegung der Haarmarke C, deren Lage mittels eines mit Okularmikrometer versehenen Mikroskops von verhältnismässig langer Brennweite auf $^1/_{100}$ mm genau abzulesen war. Da das Gesichtsfeld des Mikroskops nur etwa 10 mm betrug und die Skala des Okularmikrometers sogar nicht mehr als etwa 7 mm (d. h. 700 Teile an der Trommelskala) ausreichte, so war der Messbereich der Gewichtsänderung bei einmaliger Befestigung der Quarzfederlage begrenzt. Um ihn weitgehend zu vergrössern, war die Feder an ein System von Schrauben Q_1, Q_2 und Zahnrädern Z_1, Z_2 (Fig. 2) in der Weise befestigt, dass die Feder sowohl in vertikaler wie auch in horizontaler Richtung durch einfaches Drehen von den ausserhalb des Gefässes befindlichen Schraubenköpfen Q_1 und Q_2 beliebig bewegt und dadurch die Nulleinstellung von C an der Okularmikrometerskala nach Bedarf geändert werden konnte. Falls die Grenze des Messbereichs erreicht war, konnte man in dieser Weise den Nullpunkt verstellen und ohne weiteres die Messung fortsetzen. Die Federwaage war vor dem Gebrauch genau geeicht.

2. Arbeitsweisen.

Zuerst wurde eine bekannte Menge des Carbonats im Eimerchen eingewogen und bei gelinder Hitze mittels einer dreistufigen Diffusionspumpe bis zur Gewichtskonstanz stark evakuiert. So wurde die Menge der flüchtigen Verunreinigung, wie die der Feuchtigkeit, ohne weiteres ermittelt. Die Temperatur des Ofens wurde dann allmählich erhöht und gleichzeitig der Gasdruck und die Waageeinstellung dauernd beobachtet, um ausfindig zu machen, ob etwa ein verunreinigendes, leichtzersetzliches Carbonat wie Magnesium- oder Eisencarbonat in der Probe vorhanden war. Das Evakuieren wurde dann bei hoher Temperatur fortgesetzt und die Menge des zurückgebliebenen reinen Kalks ermittelt. Sodann wurde wiederholt eine bekannte Menge des Kohlendioxydgases zu dem entstandenen Kalk hinzugesetzt, und durch die Verfolgung der dabei einsetzenden Druck- und Gewichtsänderungen konnte man sich überzeugen, dass zuerst keine Absorption des Kohlendioxydgases durch den Kalk stattfand, solange der Druck

kleiner war als der Dissoziationsdruck des Carbonats bei der Versuchstemperatur, dass der Druck dann konstant blieb, trotz des neu hinzugesetzten Kohlendioxydgases und trotz der jedesmaligen Gewichtszunahme des Eimercheninhalts, und dass der Kalk schliesslich mit Kohlendioxydgas gesättigt wurde, was sich an der Gewichtskonstanz und der dem Gaszusatz entsprechenden Druckzunahme merken liess. In dieser Weise wurde der Dissoziationsdruck des Carbonats von der Assoziationsseite her erhalten.

Indem man das Kohlendioxyd aus dem mit Gas gesättigten System portionsweise entfernte, bis reiner Kalk unter einem kleinen Gasdruck zurückblieb, erhielt man denselben Druck- und Gewichtsverlauf wie früher, aber in ganz entgegengesetzter Richtung. In dieser Weise wurde der Gleichgewichtsdruck des Carbonats von der Dissoziationsseite her erhalten. Alle diese beiden werden unten als die Messergebnisse nach der statischen Methode bezeichnet.

Das Gleichgewicht stellte sich aber unter Umständen so langsam ein, dass die genaue Messung seiner richtigen Lage schwierig wurde, was offenbar mit dem Sintern des Versuchsmaterials zusammenhängt und sich besonders bei höheren Temperaturen stark fühlbar machte. Deshalb wurde dann eine zweite Arbeitsweise benutzt, und zwar eine Differentialmethode in folgender Weise:

Nachdem der stationäre Zustand in bezug auf Druck, Temperatur und Gewicht beinahe erreicht worden war und der Druck noch mit der Zeit nur langsam stieg — also Dissoziation noch im Gang war —, wurde die Ofentemperatur mit einer womöglich konstanten Geschwindigkeit von rund 1° pro 10 Minuten, oder noch etwas langsamer, erniedrigt und die Änderung von Druck und Gewicht zeitlich verfolgt. Dabei zeigte der Druck ein ausgeprägtes Maximum und das Gewicht ein ebenso ausgeprägtes Minimum bei fast demselben Zeitpunkt. Das besagt, dass bei diesem Zeitpunkt der Reaktionsgang von Dissoziation zu Assoziation umgeschlagen ist, und dass deshalb die Werte von Druck, Temperatur und Gewicht bei dem Zeitpunkt dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Indem man die Veränderungen von Temperatur, Druck und Gewicht in entgegengesetzter Richtung verfolgte, erhielt man bei langsam steigender Temperatur ein Druckminimum und ein Gewichtsmaximum bei gleichfalls fast demselben Punkt. Die Werte von Temperatur, Druck und Gewicht bei diesem Punkt entsprechen wieder dem Gleichgewichtszustand, der aber diesmal von der entgegengesetzten Richtung her erreicht worden ist.

Falls die beiden Gleichgewichtswerte, die einmal von der Dissoziation und das andere Mal von der Assoziation her ermittelt wurden, genau übereinstimmen, so werden wir mit Bestimmtheit behaupten können, dass wir die richtigen Gleichgewichtswerte vor uns haben. Dies war tatsächlich der Fall und wird in der Versuchsgruppe 2 näher beschrieben.

3. Versuchsmaterialien.

Das benutzte Calciumcarbonat war teilweise das KAHLBAUMsche „zur Analye“ und teilweise ein nach der folgenden Methode besonders gereinigtes. Das KAHLBAUMsche „Calciumoxyd zur Analyse mit Garantieschein“ wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst, in der Wärme mit Ammoniak versetzt, durch Filtration von Aluminium- und Eisenhydroxyd (nicht merklich vorhanden) befreit und noch warm mit Ammoncarbonatlösung versetzt, filtriert und zuerst mit verdünnter Ammoncarbonatlösung, dann mit Wasser gut gewaschen, bis kein Chlorion mehr im Waschwasser gefunden wurde. Dann wurde der Rückstand nochmals in reiner Salzsäure gelöst und dasselbe Reinigungsverfahren nochmals wiederholt. Das Calciumcarbonat wurde schliesslich vor Beginn der eigentlichen Messung im Vakuum bei 300° C sorgfältig getrocknet. Beide Proben enthielten kein Magnesiumcarbonat. Das Kohlendioxyd wurde teilweise aus Natriumbicarbonat und Salzsäure hergestellt, mit Natriumbicarbonatlösung gut gewaschen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Teilweise wurde es direkt durch die thermische Spaltung des Calciumcarbonats erhalten. Dass das Carbonat tatsächlich rein war, wurde dadurch leicht bewiesen, dass der Gewichtsverlust durch vollständige Kohlendioxydspaltung, der im Gang des Versuchs durch Thermanowaage wiederholt ermittelt wurde, mit dem berechneten gut übereinstimmte.

4. Messgenauigkeit und Fehlerquellen.

Die Genauigkeit der Versuchsergebnisse hängt sowohl von der der Temperatur-, Gewichts- und Druckmessungen, wie auch von der Reinheit des an der Reaktion teilnehmenden Versuchsmaterials ab.

Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement nach der Kompensationsmethode gemessen. Das Thermoelement war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und von uns von neuem beim Schmelzpunkt des reinen Natriumchlorids (801° C), Antimons (630·5° C) und Goldes (1063·9° C) geeicht. Beide Eichungsergebnisse stimmten gut überein. Die örtliche und zeitliche

Temperaturgleichheit des Versuchsofens wurde dadurch erreicht, dass die Stromquelle (Akkumulatoren) ausschliesslich zu diesem Zweck verwandt und das Eimerchen in einen grossen im Ofen befindlichen Kupferklotz, welcher als Thermostat diente, gehängt wurde. Da die Ofentemperatur mindestens mehrere Stunden lang konstant gehalten wurde und ferner, da die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Gleichgewichts äusserst klein war, so wird die Temperaturungleichheit innerhalb der Masse, sei es wegen des geringen Wärmeleitungsvermögens des Calciumcarbonats bzw. -oxyds, sei es wegen der die Reaktion begleitenden Wärmetönung, wohl als ausgeschlossen angesehen werden können. Um so mehr, da die Gesamtversuchsmasse klein (etwa 0·05 bis 0·1 g) gewählt wurde. Wir schätzen den Fehler der Temperaturmessung auf $\pm 1°$.

Die Federwaage wurde in der Weise geeicht, dass man auf das Eimerchen ein Platingewicht oder irgendeinen Körper von bekanntem Gewicht legte und die entsprechende Verschiebung der Marke *C* an der Okularmikrometerskala ablas. Eine Gewichtsänderung von 1 mg entsprach 12 bis 15 Teilen der Mikrometertrommelskala, je nach der benutzten Feder, und dabei war ein Bruchteil einer Teilung noch gut abzuschätzen. Das würde einer messbaren Grenze von rund $^1/_{100}$ mg entsprechen, wir begnügten uns aber mit den Ablesungen bis rund $^1/_{10}$ mg. Misst man also eine Gewichtsänderung von 30 mg, was ohne Nullverstellung leicht geschehen kann, so sind bis 0·3 % der Gewichtsänderung messbar. Tabelle 1 gibt ein Beispiel der Eichung einer Federwaage.

Tabelle 1.

Nr.	Wahres Gewicht in mg	Entsprechende Federwaageablesung	Anzahl der Skalenteile für 1 mg Gewichtsänderung
1	218·1	113	—
2	209·5	235	14·19
3	199·9	371	14·17
4	188·6	531 = 100	14·17
5	168·6	384	14·20
6	151·1	632	14·17
			Mittel: 14·18

In diesem Falle ist eine Nullverstellung der Federwaage um 431 Einheiten bei der vierten Ablesung geschehen. Alle anderen noch erhaltenen Eichungszahlen stimmten auch ebenso gut, und die wiederholte Nullverstellung gab auch keinen Anlass zu einem Fehler, vor-

ausgesetzt, dass der Messbereich der Gewichtsänderung nicht sehr weit ausgedehnt war. Die Gewichtsänderung W (in Milligramm) wurde mit dieser Federwaage nach der folgenden Formel ermittelt:

$$W = \frac{N_0 - N}{14{\cdot}18},$$

wobei N_0 eine von der jeweiligen Nulleinstellung sich ergebende Konstante und N die Mikrometerablesung der Federwaage ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Konvektionsströme des das Eimerchen umgebenden Gases unter Umständen störende Wirkung auf die Gewichtsablesung ausübten. Diese Störung trat besonders deutlich dann hervor, wenn die Ofentemperatur eine plötzliche Abänderung erfuhr, sie verschwand aber, wenn das Eimerchen genügend tief in den bei einer konstanten Temperatur gehaltenen Ofen gesenkt wurde.

Der Druck wurde am Quecksilbermanometer M mittels eines Kathetometers, welcher $^1/_{50}$ mm abzulesen erlaubte, unter Benutzung der besonderen Spiegelung der Quecksilberkuppe gemessen und auf 0° C reduziert. Die Weite des Manometerrohres betrug an beiden Schenkeln etwa 11 mm, und so wurde der Fehler wegen der Kapillardepression des Meniscus minimal gehalten.

Das Gesamtgasvolumen des ganzen Apparatsystems betrug mehrere hundert Kubikzentimeter, und eine Neuzuführung von 1 cm³ (0° C, 760 mm) CO_2 in das unter den Versuchsbedingungen befindliche Apparatensystem verursachte rund 1 mm Druckzunahme daselbst. So errechnet sich, dass eine Zuführung von 0·02 cm³ (rund 10^{-6} Mol) CO_2 ins Apparatensystem rund $^1/_{50}$ mm Druckzunahme mit sich bringt, oder, falls der Druck konstant ist, rund 0·04 mg Gewichtszunahme, was an der Mikrometerskala rund 0·7 Teilstriche ausmacht. Diese Zahlen entsprechen gerade den ungefähren Messgenauigkeiten der Volumen-, Druck- und Gewichtsablesungen in unseren Versuchen.

5. Versuchsgruppe 1, Statische Methode.

Folgendes Beispiel gibt die Arbeitsweise dieser Versuchsgruppe an.

Zuerst wurden 90·65 mg gereinigtes Calciumcarbonat ins Eimerchen der Thermanowaage eingewogen und dem hohen Vakuum (bis zu einigen Tausendstel Millimeter Hg) bei 300° C 4 Stunden lang ausgesetzt. Der Gewichtsverlust betrug dabei 0·10 mg oder rund 1%. Aus dem Gewichtsverlust der entsprechenden Druckvermehrung und dem Volumen des Apparats ergab sich als Molekulargewicht der ver-

flüchtigten Verunreinigung rund 20 bis 25, was wohl darauf hinweist, dass die Hauptmenge der Verunreinigung Wasserdampf war.

Der Gleichgewichtswert wurde, wie schon bei der Beschreibung der Arbeitsweisen erläutert ist, von beiden Seiten, nämlich sowohl von der Dissoziations- als auch der Assoziationsrichtung her ermittelt, indem man die zeitlich unveränderlichen Endwerte von Druck und Gewicht einmal von dem grösseren und ein anderes Mal von dem kleineren Druck her erreichte. Die beiden Werte stimmten, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, vollständig überein. Sobald die Temperaturverteilung innerhalb verschiedener Apparateteile einen stationären Zustand erreicht hat, wird das Verhältnis $\Delta P(CO_2) : \Delta M(CO_2)$ annähernd (wenigstens innerhalb $\pm 0{\cdot}5\%$) konstant, wo $\Delta P(CO_2)$ die beobachtete Druckänderung und $\Delta M(CO_2)$ die entsprechende Änderung der Kohlendioxydmenge in der Gasphase, sei es aus dem Carbonat durch Spaltung entstanden und deshalb aus dem beobachteten Gewichtsverlus berechenbar, sei es von aussen neu hinzugefügt, bezeichnet. Die eigentlichen Messungen wurden erst dann ausgeführt, wenn dieser Beharrungszustand erreicht worden war.

Die Zusammensetzung des festen Carbonatkalkgemisches liess sich jedenfalls leicht aus dem ermittelten Gewicht errechnen.

a) Versuchsergebnisse bei etwa 624° C.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der Dissoziationsdruck bei 624° C 4·95 ± 0·08 mm beträgt, ganz unabhängig von der Reaktions-

Tabelle 2. Dissoziationsdruck des Calciumcarbonats in der Nähe von 624° C.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	P_{CO_2} gefunden mm	$\frac{dP_{CO_2}}{dT}$ mm/° C	P_{CO_2} umgerechnet auf 624° C mm	Zusammensetzung des festen Rückstandes Mol% CaO	Reaktionsrichtung
1	614·0	3·70	0·0963	(4·80)	7·5	Dissoziation
2	614·0	3·94	0·0963	5·04	13·6	„
3	619·0	4·38	0·1097	4·95	7·3	Assoziation
4	623·9	4·98	0·1237	4·99	80·1	Dissoziation
5	623·9	5·16	0·1237	(5·17)	80·4	Assoziation
6	628·9	5·52	0·1348	4·89	48·5	Dissoziation
7	628·9	5·50	0·1348	4·87	44·7	Assoziation

Mittel: 4·95 ± 0·08

richtung und von der Zusammensetzung des Rückstands. Die Umrechnung von der dritten Spalte in die fünfte, Tabelle 2, ist vermittels des Temperaturkoeffizienten des Zersetzungsdrucks, welcher sich aus der Interpolationsformel leicht errechnen lässt und in der vierten Spalte daselbst angegeben ist, geschehen.

Dass der Gleichgewichtsdruck von der Zusammensetzung des Rückstands unabhängig ist, besagt nichts anderes als das, dass sich weder ein basisches Carbonat noch eine feste Lösung von Kalk und Calciumcarbonat unter diesen Umständen bildet. Um uns von diesem wichtigen Tatbestand weiter zu überzeugen, wurde noch eine andere Messreihe bei einer etwas erhöhten Temperatur ausgeführt, welche das oben Gesagte vollständig bestätigte, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist.

Tabelle 3. X = Zusammensetzung des Rückstands Mol CO_2/Mol total CaO. P = Dissoziationsdruck in Millimetern.

X	0·839	0·778	0·762	0·685	0·618	0·556	0·502	0·165	0·144	0·124
P	7·75	7·75	7·85	7·80	7·80	7·85	7·85	7·80	7·80	7·80

b) Versuchsergebnisse bei 719·6° C.

Zuerst wurde dem vollständig gespaltenen Rückstand von Kalk eine bekannte Menge Kohlendioxyd portionsweise zugeführt und festgestellt, dass keine Gewichtszunahme des Kalks stattfindet, bis der normale Gleichgewichtsdruck 44 mm erreicht wurde. Dies besagt, dass sich dabei kein basisches Carbonat mit einem kleineren Dissoziationsdruck bildet als normal. Dieselbe Erscheinung ist auch bei anderen Temperaturen wiederholt beobachtet worden. Als man von einem Carbonatkalkgemisch bekannter Zusammensetzung ausging und den Gasdruck plötzlich stark verminderte, erhielt man während der einsetzenden Drucksteigerung und der Gewichtsabnahme des Rückstands auch keinen anderen Haltepunkt auf des Gewicht-Zeit- und Druck-Zeitkurve als den, der dem bekannten Gleichgewichtsdruck des normalen Carbonats bei der Versuchstemperatur entsprach. Alles dies zeigt deutlich, dass sich dabei, wenigstens innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs, ein basisches Carbonat mit einem kleineren Dissoziationsdruck nicht bildet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, welche wesentlich in gleicher Weise ausgeführt wurden wie früher, sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4.

Dissoziationsdruck des Calciumcarbonats bei 719·6° C.

Vers.-Nr.	P_{CO_2} mm	Zusammensetzung des festen Rückstandes	Reaktionsrichtung
1	44·3	$CaO \cdot 0{\cdot}154\ CO_2$	Assoziation
2	44·0	$CaO \cdot 0{\cdot}419\ CO_2$	„
3	44·0	$CaO \cdot 0{\cdot}364\ CO_2$	Dissoziation
4	44·0	$CaO \cdot 0{\cdot}352\ CO_2$	„
	Mittel 44·1		

Fig. 3 stellt den zeitlichen Verlauf von dem beobachteten Kohlendioxyddruck und der Ablesungen der Waage bei Versuch Nr. 2, 3 und 4 (Tabelle 4) dar (wobei der Zuwachs der Waageablesung eine Gewichtsabnahme bedeutet).

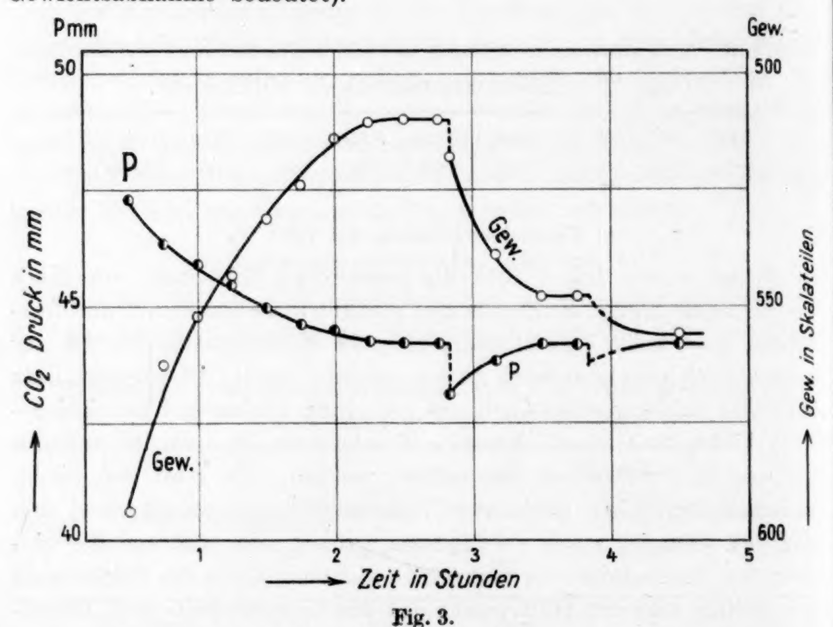


Fig. 3.

c) Versuchsreihe bei 800° C.

Zuerst wurde festgestellt, dass das Gewicht des vollständig gespaltenen Rückstands nicht wächst, wenn er einem bekannten, sukzessiv vergrösserten Kohlendioxyddruck von 26·8, 62·1, 103·1, 130·5, 137·5, 153·1, 163·3 und 192·2 mm hintereinander ausgesetzt wurde. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

Dissoziationsdruck des Calciumcarbonats bei 800° C.

Vers.-Nr.	P_{CO_2} mm	Zusammensetzung des festen Rückstandes	Reaktionsrichtung
1	201·3	$CaO \cdot 0·001\ CO_2$	Dissoziation
2	201·3	$CaO \cdot 0·017\ CO_2$	„
3	201·4	$CaO \cdot 0·041\ CO_2$	Assoziation
Mittel	201·3		

Wegen der verhältnismässig hohen Versuchstemperatur war die Neigung des Rückstands zum Sintern merklich, was zur Folge hatte, dass sich die Assoziations- bzw. Dissoziationsgeschwindigkeit merklich verkleinerte.

6. Versuchsgruppe 2, Differentialmethode.

Um die Schwierigkeit der langsamen Gleichgewichtseinstellung und dementsprechend der ungenauen Messung nach der statischen Methode, die sich besonders bei höherer Temperatur fühlbar machte, zu beseitigen, wurde, wie schon erwähnt, auch eine zweite Methode, nämlich die Differentialmethode, benutzt. Fig. 4a und 4b geben als ein Beispiel die Druck-Zeit- und Gewicht-Zeitkurve bei 890·9° bzw. 891·5° C wieder. Dabei ist der Druck in Millimetern ausgedrückt,

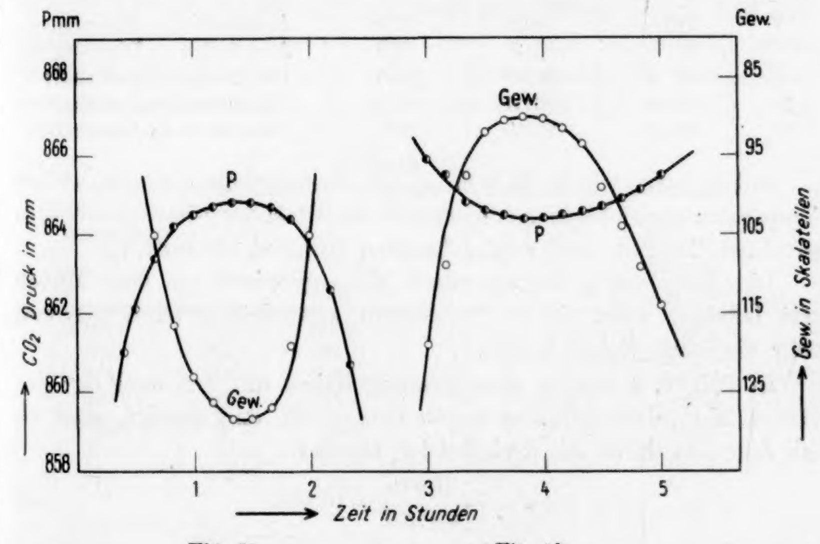


Fig. 4a. Fig. 4b.

das Gewicht aber in Skalaablesung, in welcher 1·4 Einheiten dem Zehntelmilligramm entsprechen und der Zuwachs in Zahlen einen Gewichtsverlust bedeutet. Die Temperatur sank bei Fig. 4a mit einer Geschwindigkeit von 1° pro 10 Minuten, und das Gleichgewicht wurde von der Dissoziationsseite her erreicht. Bei Fig. 4b hingegen stieg die Temperatur mit derselben Geschwindigkeit, und das Gleichgewicht wurde von der Assoziationsseite her erreicht. Die Maxima und Minima der beiden Kurven fallen, wie aus der Figur ersichtlich, innerhalb ± 5 Minuten oder innerhalb ± 0·5° der Ofentemperaturablesung zusammen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	P_{CO_2} beobachtet mm	Zusammensetzung des Rückstandes Mol% CaO	Reaktionsgang
1	755·7	92·5	54·7	Dissoziation → Assoziation
2	755·7	91·3	42·9	Assoziation → Dissoziation
3	824·0	306·7	41·4	Assoziation → Dissoziation
4	824·5	308·0	42·9	Dissoziation → Assoziation
5	882·6	757·1	61·8	Assoziation → Dissoziation
6	883·1	766·8	77·2	Dissoziation → Assoziation
7	890·1$_5$	859·9	75·5	Assoziation → Dissoziation
8	891·5$_5$	861·4	12·9	Assoziation → Dissoziation
9	891·4	863·0	55·8	Dissoziation → Assoziation
10	890·9	861·3	89·9	Dissoziation → Assoziation
11	890·9	863·4	20·1	Dissoziation → Assoziation

Indem man, wie in Tabelle 2, die Messergebnisse wegen kleiner Temperaturungleichheit korrigiert und die Mittel der erhaltenen Zahlen berechnet, kommt man zum folgenden Resultat (Tabelle 7).

Die Abweichung der einzelnen Messergebnisse von dem Mittelwert beträgt, wenn sie in Temperatur ausgedrückt wird, nirgends mehr als einige Zehntelgrade.

In Tabelle 8 werden diese Messergebnisse mit den nach der statischen Methode erhaltenen zusammengestellt und gezeigt, dass sie sich sehr gut durch die dreigliedrige Formel

$$\log p = -\frac{39670}{4{\cdot}575\, T} + 10{\cdot}385 \qquad (1)$$

wiedergeben lassen, ganz unabhängig davon, ob die Messung nach der

Tabelle 7.

Vers.-Nr.	Temperatur °C	$\frac{dP(CO_2)}{dT}$ mm/° C	$P(CO_2)$ Umgerechnet auf bestimmte Temperatur mm	$P(CO_2)$ Mittel mm	Abweichung im Werte der Temperatur °C
1	755·7	1·68	92·5	91·9 ± 0·6	± 0·4
2	—	—	91·3	—	—
3	824·0	5·03	306·7	306·1 ± 0·6	± 0·1
4	—	—	305·5	—	—
5	883·0	11·6	761·7	763·7 ± 2·0	± 0·2
6	—	—	765·6	—	—
7	—	—	870·8	—	—
8	—	—	854·3	—	—
9	891·0	12·8	857·9	862·1 ± 8·6	± 0·6
10	—	—	862·6	—	—
11	—	—	864·7	—	—

statischen oder nach der differentialen Methode ausgeführt wurde. Wie gut die berechneten und die gefundenen Zahlen stimmen, sieht man aus der Differenz ΔP_{CO_2} (ber.—gef.) und vielleicht noch besser aus der Differenz ΔT, welche die Grösse ΔP_{CO_2} (ber.—gef.) in Temperatur ausdrückt, und ferner aus der Integrationskonstante I (vgl. Spalte 6, Tabelle 8), die sich aus dem gefundenen Druck und der Temperatur nach der Formel (1) errechnet. Da die prozentuelle Messgenauigkeit des Dissoziationsdruckes mit der sinkenden Temperatur stark abnimmt, so sind in Tabelle 8 die Werte von ΔT und I bei

Tabelle 8.

Temperatur °C	P_{CO_2} (gef.) mm	P_{CO_2} (ber.) I=10·385 mm	ΔP_{CO_2} (ber.—gef.) mm	ΔT °C	Integrationskonstante I, ber. aus P_{CO_2} (gef.)
891·0	862·1	863·6	+ 1·5	+ 0·1	10·3844
883·0	763·7	767·2	— 3·5	— 0·3	10·3830
824·0	306·1	303·0	— 3·1	— 0·6	10·3894
800·0 [1]	201·3	201·7	+ 0·4	+ 0·1	10·3841
755·7	91·9	90·5	— 1·4	(— 0·8)	(10·3916)
719·6 [1]	44·14	44·69	+ 0·6	(+ 0·7)	(10·3896)
624·0 [1]	4·95	5·24	+ 0·29	(+ 2·4)	(10·3646)
					Mittel 10·385

[1]) Nach der statischen Messmethode.

niedrigen Temperaturen eingeklammert. Dass sich die Gleichgewichtswerte zwischen 600° bis 900° C durch die Formel (1) vollständig wiedergeben lassen, deutet an, dass die Wärmetönung der thermischen Dissoziation bei diesen Temperaturen als konstant, und zwar mit rund 39670 cal/Mol angesetzt werden kann. Wir werden später noch ausführen, dass dies wirklich der Fall ist.

7. Thermodynamische Betrachtungen.

Die Wärmetönung der Reaktion

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

bei gewöhnlicher Temperatur wurde von THOMSEN 42520 und neuerdings von BÄCKSTRÖM[1]) zu 42600 cal/Mol gefunden. Die spezifischen

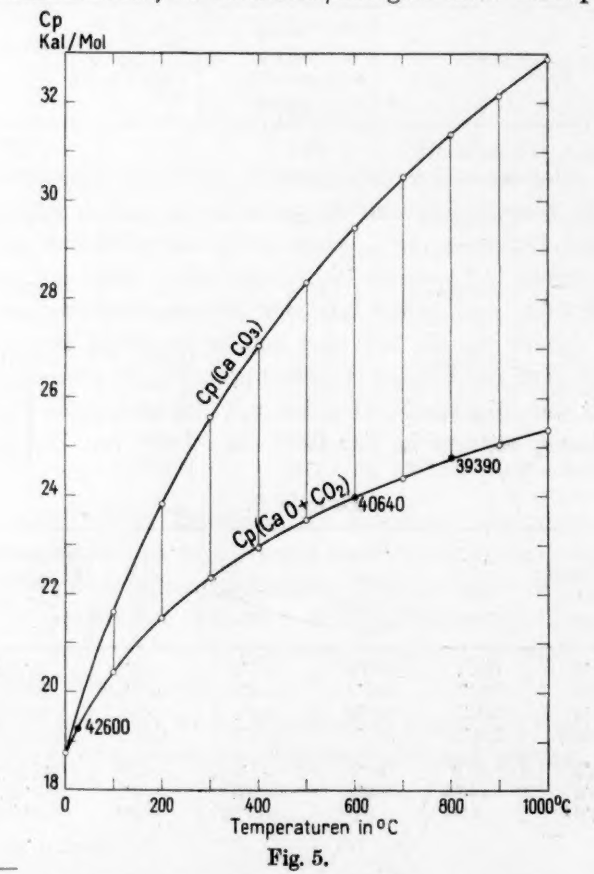


Fig. 5.

[1]) BÄCKSTRÖM, J. Am. chem. Soc. 47, 2443. 1925.

Wärmen von Kalk und Calciumcarbonat wurden von verschiedenen Autoren bei verschiedenen Temperaturen gemessen und von BÄCKSTRÖM[1]) kritisiert. Die von Kohlendioxyd stammt von HOLBORN und HENNING[2]). In Fig. 5 sind diese spezifischen Wärmen des Reaktionssystems am Anfangs- und Endzustand (d. h. von $CaCO_3$ und $CaO + CO_2$) bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen und die Wärmetönung der Reaktion bei entsprechender Temperatur angegeben, welch letztere sich aus der Wärmetönung 42600 cal/Mol bei 25° C und aus der Differenz der spezifischen Wärmen der beiden Systeme (d. h. aus der von den beiden Cp-Kurven begrenzten Fläche) nach dem bekannten KIRCHHOFFschen Satz errechnet. Man sieht in dieser Weise, dass die Wärmetönung zwischen 624° und 891° C tatsächlich 39670 ±850 cal beträgt und mit rund 2% Genauigkeit als konstant angesehen werden kann.

Die spezifischen Wärmen der einzelnen Komponenten kann man angenähert durch die folgenden empirischen Formeln wiedergeben:

$$Cp(CaCO_3) = 11{\cdot}61 + 0{\cdot}02890\ T - 0{\cdot}970 \cdot 10^{-5}\ T^2 \quad (2)$$

$$Cp(CaO) = 8{\cdot}00 + 0{\cdot}00818\ T - 0{\cdot}387 \cdot 10^{-5}\ T^2 \quad (3)$$

$$Cp(CO_2) = 7{\cdot}00 + 0{\cdot}00710\ T - 0{\cdot}186 \cdot 10^{-5}\ T^2 \quad (4)$$

Die Formel (4) stammt von HOLBORN und HENNING, während die Formeln (2) und (3) neu aufgestellt sind und die gefundenen Werte der spezifischen Wärmen innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturbereichs gut wiedergeben. Nach der üblichen Berechnungsweise erhält man dann für die Wärmetönung und den Gleichgewichtsdruck die folgenden Formeln:

$$\Delta H = -42162 - 3{\cdot}385\ T + 0{\cdot}00681\ T^2 - 0{\cdot}132 \cdot 10^{-5}\ T^3 \quad (5)$$

$$\log p = -\frac{9220}{T} + 1{\cdot}70 \log T - 0{\cdot}00149\ T + 1{\cdot}443 \cdot 10^{-7}\ T^2 + 7{\cdot}181. \quad (6)$$

Die gefundenen und die nach Formel (6) berechneten Gleichgewichtsdruckwerte, zusammen mit der Differenz ΔP_{CO_2} (ber.—gef.) und ΔT, und ferner die Integrationskonstante I, welche sich aus dem gefundenen Druckwert und der Temperatur nach der Formel (6) errechnet, werden in Tabelle 9 angegeben. Aus demselben Grund, der bei der Erläuterung von Tabelle 8 angegeben ist, sind die ungenauen Werte eingeklammert und bei der Ermittelung des Mittelwerts ausgenommen.

[1]) Loc. cit., S. 462. [2]) HOLBORN und HENNING, Ann. Physik **23**, 809. 1907.

Tabelle 9.

Temperatur °C	P_{CO_2} (gef.) mm	P_{CO_2} (ber.) I = 7·181 mm	ΔP_{CO_2} (ber.-gef.) mm	ΔT °C	Integrationskonstante I, ber. aus P_{CO_2} (gef.)
891·0	862·1	859·2	− 2·9	− 0·2	$7{\cdot}182_6$
883·0	763·7	764·5	+ 0·8	+ 0·1	$7{\cdot}180_6$
824·0	306·1	305·2	− 0·9	− 0·2	$7{\cdot}182_2$
800·0 [1]	201·3	203·4	+ 2·1	+ 0·6	$7{\cdot}176_5$
755·7	91·9	$91{\cdot}1_6$	− 0·7	− 0·4	$7{\cdot}184_5$
719·6 [1]	$44{\cdot}1_4$	$44{\cdot}7_6$	+ 0·6	+ 0·7	(7·175)
624·0 [1]	$4{\cdot}9_5$	$5{\cdot}0_4$	+ $0{\cdot}0_9$	+ 0·7	(7·177)
					Mittel 7·181

8. Vergleich mit Daten von anderen Autoren.

Von den neueren Messungen über den Gleichgewichtsdruck der thermischen Dissoziation des Calciumcarbonats sind wohl zwei wegen der besonderen Sorgfalt und Genauigkeit der experimentellen Ausführung hervorzuheben. Es sind diejenigen von Johnston und von Andrussow. Die beiden weichen aber voneinander weit über die Fehlengrenze ab, der erstere gibt z. B. für die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 Atm. erreicht, 898° C, der letztere dagegen 882° C an. Nachdem zuletzt Andrussow die Messungsergebnisse nach seiner Differentialmethode publizierte und Zahlen angab, welche nicht mit denjenigen von Johnston übereinstimmten, glaubte Bäckström [2]), dass Johnstons Daten nach der statischen Methode richtig seien und die Fehlerquelle bei Andrussow an der Temperaturmessung liege, was der letztere Autor [3]) bestimmt in Abrede stellte.

Nun, unsere Messung ist teilweise nach der statischen Methode, wie die von Johnston, teilweise aber nach der Differentialmethode, wie die von Andrussow, erfolgt, und sie erlaubte ausserdem durch direkte Wägung und Druckmessung das entweichende Gas zu identifizieren und noch die Zusammensetzung des Rückstands direkt festzustellen. Indem man die Logarithmen der von verschiedenen Autoren erhaltenen Gleichgewichtsdruckwerte und $1/T$ als Koordinaten aufträgt, sieht man den Sachverhalt besser, da, wie schon erwähnt, die Messergebnisse von einzelnen Autoren dann auf je eine Gerade fallen werden. Fig. 6 stellt diese Geraden dar. Die Daten nach Riesenfeld und nach Zavriev ähneln sich und werden dort als Gerade II be-

[1]) Nach der statischen Messmethode. [2]) Bäckström, Z. physikal. Ch. 121, 289. 1926. [3]) Z. physikal. Ch. 121, 298. 1926.

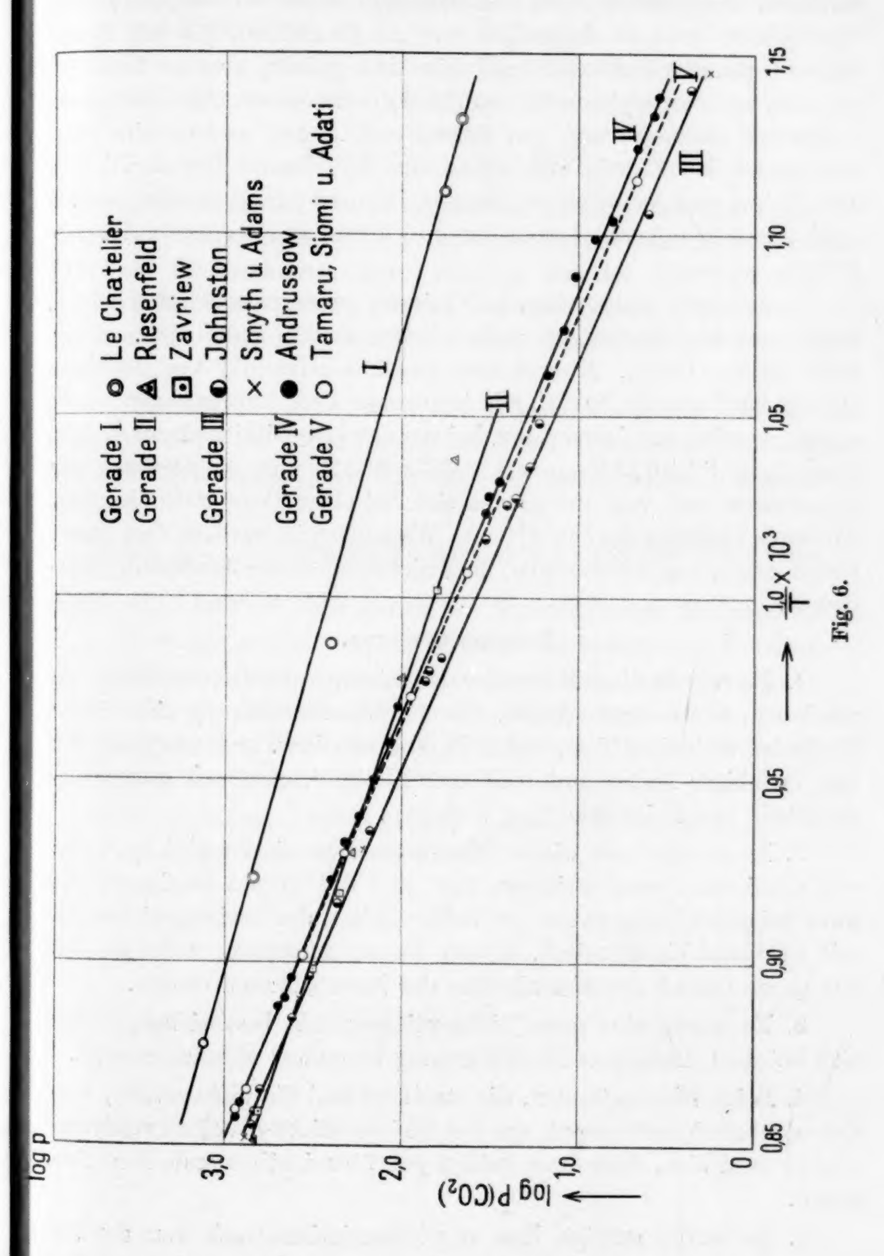

Gerade I ◎ Le Chatelier
Gerade II ▲ Riesenfeld
⊡ Zavriew
Gerade III ◐ Johnston
× Smyth u. Adams
Gerade IV ● Andrussow
Gerade V ○ Tamaru, Siomi u. Adati
I
II
III
IV
V
log p
3,0
2,0
1,0
0
← log P(CO₂)
0,85
0,90
0,95
1,05
1,10
1,15
1,0/T × 10³ →

Fig. 6.

zeichnet. Diese weicht stark von allen anderen ab und hat eine Eigentümlichkeit, dass sie derjenigen von LE CHATELIER (Gerade I) annähernd parallel läuft und damit eine fast gleiche, aber im Vergleich zu allen anderen kleinere Wärmetönung voraussetzt. Die Daten von JOHNSTON einerseits und von SMYTH und ADAMS andererseits stimmen wesentlich überein und stellen eine gemeinsame Gerade III dar. Die Daten von ANDRUSSOW (Gerade IV) und von JOHNSTON stellen zwei parallel laufende Gerade dar und setzen somit dieselbe Wärmetönung voraus.

Nun, unsere Daten (Gerade V) liegen genau zwischen den beiden. Keine von ANDRUSSOW, aber alle von JOHNSTONS Daten liegen unterhalb unserer Daten. Nimmt man den Schmelzpunkt von Natriumchlorid 800° anstatt 801° C, wie in unserer Berechnung angenommen wurde, so wird die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 Atm. erreicht, $881 \cdot 7 \pm 0 \cdot 2°$ C anstatt $882 \cdot 7 \pm 0 \cdot 2°$ C, und die Geraden von ANDRUSSOW und von uns werden sich bei einer Temperatur kreuzen, die etwas niedriger als 880° C liegt. Wesentlich ist es aber, dass unsere Daten denen von ANDRUSSOW, aber nicht denen von JOHNSTON, nahestehen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Form der Hochtemperaturvakuumwaage beschrieben, welche uns erlaubt, die Gewichtsveränderung eines festen Stoffs bei beliebiger Temperatur im Vakuum bzw. in Atmosphäre von Gas beliebiger Natur und beliebiger Konzentration mit grosser Genauigkeit und Leichtigkeit zu verfolgen.

2. Es wurden mit dieser Waage die Dissoziationsgleichgewichte von Calciumcarbonat zwischen 614° und 891° C neu bestimmt, und zwar bei jeder Temperatur von beiden Seiten des Gleichgewichts und mit Carbonat-Kalkgemisch, dessen Zusammensetzung teilweise fast das ganze Gebiet der Molenbrüche der Komponenten deckte.

3. Es wurde eine neue Differentialmethode beschrieben, welche sich bei dem langsamen Reaktionsgang besonders nützlich erweist.

4. Beide Messmethoden, die statische und die differentiale, wurden nebeneinander benutzt, um den Gleichgewichtsdruck zu ermitteln, und es fand sich, dass diese beiden gut übereinstimmende Resultate geben.

5. Es wurde gezeigt, dass der Dissoziationsdruck von der Zusammensetzung des Rückstands vollkommen unabhängig ist, und des-

halb sich weder basisches Carbonat noch feste Lösung von dem Carbonat und Kalk bildet.

6. Es wurde gezeigt, dass sich der Dissoziationsdruck des Carbonats sehr gut durch die dreigliedrige Formel:

$$\log p = -\frac{39670}{4{\cdot}575\,T} + 10{\cdot}385$$

wiedergeben lässt und weiter begründet, dass die Wärmetönung der Reaktion bei dem gemessenen Temperaturbereich tatsächlich auf rund 39670 cal hinauskommt, wenn man sie aus der Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur und aus den spezifischen Wärmen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe nach dem KIRCHHOFFschen Satz berechnet.

7. Berechnet wurde ferner die Wärmetönung der thermischen Dissoziation des Calciumcarbonats bei hoher Temperatur, aus welcher sich die Reaktionsisochore innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs

$$\log p = -\frac{9220}{T} + 1{\cdot}70 \log T - 0{\cdot}00149\,T + 1{\cdot}443 \cdot 10^{-7}\,T^2 + 7{\cdot}181$$

ergab, welch letztere vollkommen die Messergebnisse wiedergeben.

8. Es wurde gezeigt, dass die Gleichgewichtswerte von ANDRUSSOW als wesentlich richtig anzusehen sind, und dass diese Daten thermodynamisch mit den von BÄCKSTRÖM angegebenen Daten über die Wärmetönung der Reaktion und über die spezifischen Wärmen der Komponenten sehr gut vereinbar sind.

Tokio-Ookayama, Physikal.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.
August 1931.

Bücherschau.

Elektrische Messmethoden und Messinstrumente. Ein Hilfsbuch zum Gebrauch bei einfachen elektrischen Arbeiten im Laboratorium. Von Prof. Dr. S. VALENTINER. (Die Wissenschaft, Bd. 82, herausgegeben von Prof. Dr. W. WESTPHAL.) XI + 152 Seiten mit 110 Figuren im Text. Friedrich Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1930. Preis geh. M. 10.20, geb. M. 12.—.

Nach dem Vorwort soll das Bändchen die Studenten der Naturwissenschaften, insbesondere die Studenten der Physik und der Chemie bei ihren Arbeiten im Laboratorium unterstützen, ferner den vielen Chemikern und Ingenieuren in Industrie- und Werkslaboratorien zugute kommen. In dem ersten Hauptabschnitt werden die Einheiten, die Grundbegriffe der Elektrostatik, der Elektrodynamik und des Magnetismus, ferner die MAXWELLschen Gleichungen und die Grundlagen der Wechselstromtheorie in sehr knapper (39 Seiten) und dabei klarer Form erläutert. Dieser Abschnitt wird dem genannten Leserkreis zweifellos sehr willkommen sein. Der zweite Abschnitt behandelt die Messung der elektrischen und magnetischen Grössen. Der grosse Vorzug auch dieses Teils ist Systematik und Übersichtlichkeit sowie klare Darstellung des Prinzips zahlreicher Messmethoden. Im einzelnen freilich kann man über die zweckmässigste Auswahl aus der grossen Fülle des Stoffes verschiedener Meinung sein. So erscheint sehr zweifelhaft, ob man bei so knapp bemessenem Raum der Messung des internationalen und des absoluten Ampere mit dem Voltameter bzw. mit der Stromwaage nach RAYLEIGH und mit der Tangenten- und Sinusbussole 9 Seiten von den 108 dieses Abschnitts zubilligen soll. Diese Messmethoden kommen, trotz ihrer grossen prinzipiellen Bedeutung, für den praktischen Bedarf des genannten Leserkreises kaum jemals in Betracht, auch wenn der Verfasser in dem Paragraphen „Eichung und Prüfung der Messinstrumente" für die Nachprüfung eines Präzisionsamperemeters ein Voltameter empfiehlt neben dem Kompensationsapparat. Die beabsichtigte Kleinheit des Buchumfangs hat es wohl auch mit sich gebracht, dass für die Berücksichtigung der neueren Fortschritte in der praktischen Messtechnik nicht genügend Raum zur Verfügung stand. So ist z. B. die Bestimmung des dielektrischen Verlustwinkels, die für den Elektroingenieur und in der Zeit der synthetischen Isolierstoffe auch für den Chemiker heute von grösster Wichtigkeit ist, gar nicht erwähnt. Überhaupt erscheinen die heute so wichtigen Wechselstrom-Messmethoden und Messapparate gegenüber den auch dem jungen Studenten schon geläufigeren, althergebrachten Gleichstrommethoden etwas gar zu knapp behandelt, besonders im Hinblick auf den praktischen Laboratoriumsgebrauch des Büchleins. Allerdings wird sich dies ohne Umfangsvergrösserung kaum abändern lassen und dadurch würde der Vorzug des Werkchens, die überaus kurze Behandlung des Wesentlichen, worauf der Anfänger und Nichtphysiker mit Recht grossen Wert legt, beeinträchtigt. *Giebe.*

Die Chemie der Kohlen, von Dr. GEORG STADNIKOFF, Moskau. Ferdinand Enke, Stuttgart 1931. Preis geh. M. 19.—, geb. M. 21.—.

Es ist schon recht unangenehm empfunden worden, dass die in den letzten 10 Jahren erzielten Fortschritte und neuen Erkenntnisse in der Kohlenchemie noch nicht in Buchform zusammengefasst erschienen sind, denn die „Chemie der Kohle"

von Hinrichsen-Taczack und die „Kohlenchemie“ von Strache-Lant sind in vieler Beziehung veraltet und überholt. Zwei fast gleichzeitige Neuerscheinungen auf diesem Gebiet, die „Chemie der Kohle“ von W. Fuchs und G. Stadnikoffs „Chemie der Kohlen“, versuchen, diese Lücke auszufüllen.

Stadnikoff hat in seiner Monographie bewusst die technologischen Fragen ausgeschaltet und behandelt nur die interessantesten und wichtigsten Ergebnisse der rein theoretischen Untersuchungen über den chemischen Rohstoff „Kohle“. Er fusst dabei hauptsächlich auf seinen eigenen Forschungen über die russischen Kohlen, wodurch er uns diese sonst wenig zugängliche Materie dankenswerterweise näherbringt. In hohem Masse zieht er dann zur Stützung seiner Theorien die Veröffentlichungen der deutschen Kohlenforschungsinstitute heran, während englische oder amerikanische Arbeiten nur ganz wenig dabei berücksichtigt werden. Das Gesamtbild des Buches wird durch diese allzu subjektive Einstellung des Verfassers beeinträchtigt und stellt somit kein vollkommenes Werk über die Chemie der Kohlen dar.

Nach einer allgemeinen Charakteristik der fossilen Kohlen gibt Stadnikoff uns einen Einblick in deren Entstehungsgeschichte, wie er es bereits eingehender in seiner Monographie „Die Entstehung von Kohle und Erdöl“ getan hat. Er vertritt für die Bildung der Humuskohlen die Lignintheorie Fischers und Schraders, und für die Theorie der Entstehung der Sapropel- und gemischten Kohlen bilden seine Untersuchungen über den Balchaschit, dem Torfstadium der Sapropelkohlen, die Grundlagen. In verschiedenen Kapiteln behandelt er die Trockensubstanz der Kohle, die Bitumina, die Huminsubstanzen und die Restkohle. Den Produkten der thermischen Zersetzung, der Hydrogenisation und der Oxydation der Kohlen sind ebenfalls besondere Abschnitte gewidmet, die auch für den Praktiker Bedeutung haben, der allerdings die gerade hier in der Technik erzielten Forschungsergebnisse vermissen wird. Stadnikoff krönt sozusagen sein Werk mit der Aufstellung eines Systems der natürlichen Klassifikation der Kohlen, das er auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung und Eigenschaften entwickelt.

Wie schon erwähnt, trägt das Buch in besonders hohem Masse das Gepräge der persönlichen Anschauungen des Verfassers. Durch die flüssige und interessante Darstellung der einzelnen Theorien wird das Werk für alle mit dem Gebiet Vertrauten eine willkommene Lektüre sein und kann sehr empfohlen werden. Für Studierende erscheint es mir aber weniger geeignet. *Gieseler.*

Der **Aufbau hochpolymerer organischer Naturstoffe.** Auf Grund molekularmorphologischer Betrachtungen. Von Kurt H. Meyer und H. Mark. 263 Seiten mit 89 Figuren im Text und auf Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis geh. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Man kann das Buch in drei etwa gleich lange Teile gliedern: 1. Darstellung der physikalisch-chemischen und ihrer allgemeinen Anwendung auf hochmolekulare Substanzen (Kap. I bis IV). 2. Die Cellulose und ihre Begleitstoffe (Kap. V bis IX). 3. Kautschuk, Stärke und andere Kohlehydrate, Eiweisskörper. Zwischen 2. und 3. ist noch eingefügt ein physikalisch-chemisches Kapitel über die Lösungen hochmolekularer Stoffe (Kap. X), und den Abschluss des Buches bilden Bemerkungen über den Feinbau der pflanzlichen und tierischen Gewebe (Kap. XIV). Man sieht:

Ein Feld, so weit, dass es für einige Handbücher reichen würde. Und doch vermag sich dieses eigenartige Büchlein auf einer Ebene zu halten, die überall wesentliche Punkte streng unterbaut. Das liegt an dem einheitlichen Grundsatz der Betrachtung: Die fraglichen Naturstoffe bestehen nach Ansicht der Verfasser durchweg aus langen Hauptvalenzketten. Strukturchemisch können diese Ketten für die Cellulose mit dem Anspruch auf erhebliche Sicherheit, für die übrigen Stoffe mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit angegeben werden. Durchweg soll aber das Bauprinzip der Hauptvalenzketten für das physikalisch-chemische Verhalten massgebend sein. Mit einer Fülle lebendiger Argumente wird dieser grundsätzliche Gedankengang von Posten zu Posten durchgefochten. Zu Anfang wird erklärt, wie die konstanten Atomradien und die allgemeinen Eigenschaften der Kohäsion den Kristallbau organischer Körper verständlich machen, wie sich dabei die Sonderstellung der Hochpolymeren abzeichnet. Eine sichere Hand führt weiter in die Grundlagen der röntgenographischen Strukturanalyse ein. Mit Bewunderung fühlt man, dass diese verwickelten Dinge so tief erfasst sind, dass sie mühelos in einer Reihe anschaulicher Bilder geformt werden konnten. Ohne Bruch auf gleicher Höhe geht die Darstellung in die chemischen Teile weiter. Die Aufstellung einer räumlichen Strukturformel der Cellulose auf Grund der chemischen und röntgenographischen Tatsachen bildet deren Hauptstück. Das völlige Verschwinden der Lehrfachgrenzen gibt der Schilderung eine Naturnähe, die man selten erlebt; auch in diesen und in den folgenden Teilen, die sachlich den Charakter einer Abhandlung tragen, liest sich die Schrift mühelos weiter.

Zu den noch strittigen Punkten der geäusserten Meinungen will ich hier nicht Stellung nehmen. Vermutlich wird man einiges später abweichend beurteilen. Fragwürdig mag z. B. die vielfache Heranziehung der Festigkeitseigenschaften zur Begründung der langen Ketten erscheinen, da die Natur der Festigkeit im Grunde genommen noch unbekannt ist. Und doch ist dies vielleicht gerade im guten Sinne typisch für die Art der Behandlung, Auffassungen, die durch viele Indizien wohlbegründet, aber noch nicht 100%ig beweisbar sind, lieber etwas zu überspitzen, als sie im Abstrakten verblassen zu lassen. Man wird der Darstellung daher auch dort zustimmen, wo man vielleicht im einzelnen Zweifel erheben mag. Der verdiente Erfolg wird nicht ausbleiben. *M. Polanyi.*

Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung, herausgegeben von F. Körber und E. Schiebold. (Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, herausgegeben von J. Eggert und E. Schiebold, Bd. II.) VI+326 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geb. M. 38.—.

Der vorliegende II. Band der Ergebnisse der technischen Röntgenkunde enthält die auf der Heidelberger Röntgentagung (2. und 3. Juni 1931) gehaltenen Vorträge:

P. Debye: Untersuchung der molekularen Ordnung in Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlung.

K. Herrmann: Röntgenbilder flüssiger Kristalle in magnetischen und elektrischen Feldern.

J. J. Trillat: Röntgenographische Untersuchungen an Fetten, Ölen, Schmiermitteln.

H. Mark: Die interferometrische Untersuchung der Molekülgestalt organischer Stoffe.

E. Rupp: Interferenzerscheinungen der Elektronen an Kristallen.

E. Schiebold: Neuzeitliche Methoden der Kristallstrukturforschung.

F. Regler: Verwendung der Bremsstrahlung bei Feinstrukturuntersuchungen.

R. Brill: Über röntgenographische Bestimmung von Grösse und Form submikroskopischer Kristalle.

J. Eggert: Die Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses.

J. Hengstenberg: Intensitätsmessungen an deformierten Kristallen und Mischkristallen.

V. M. Goldschmidt: Kristallchemie und Röntgenforschung.

C. Gottfried: Neuere Ergebnisse der Röntgenforschung auf anorganischem Gebiet.

J. D. Bernal: Ergebnisse der modernen Metallforschung.

F. Wever: Zur Systematik der Eisenlegierung.

G. Sachs: Unterdrückte Zustandsänderungen in Legierungen.

G. v. Hevesy: Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen.

H. Stintzing: Röntgenstrahlen und chemische Bindung.

R. Berthold: Neue physikalische und wirtschaftliche Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung.

M. v. Schwarz: Densographische Auswertung der Röntgenschattenbilder von Werkstücken.

N. Lefring: Diaskopische Untersuchungen mit Röntgenstrahlen.

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung hervorgeht, war das Programm der Heidelberger Tagung sehr weit gefasst. Ausser den Röntgeninterferenzen an Kristallen, Flüssigkeiten und Gasen, wurden auch die Elektroneninterferenzen behandelt, ferner die Kristallchemie, die Röntgenspektralanalyse, der Einfluss der chemischen Bindung auf Absorption und Emission und die röntgendiaskopischen Verfahren. Da die Vorträge zum grossen Teil zusammenfassender Natur waren, erhält der Leser einen willkommenen Überblick über die im Verlauf der letzten Jahre auf den verschiedenen Gebieten erzielten Fortschritte. Besonders wertvoll ist es dabei, dass bei der Drucklegung der Vorträge die Diskussionsbemerkungen der Tagung Berücksichtigung fanden und eine Ergänzung durch umfassende Literaturverzeichnisse vorgenommen wurde. Allen denen, die sich mit der Röntgenforschung befassen, wird der vorliegende Band ein wertvolles Hilfsmittel sein.

A. Schleede.

Lichtzerstreuung, Kerreffekt und Molekülstruktur, von G. Briegleb und K. L. Wolf. (Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 21, Heft 3.) 58 Seiten mit 13 Figuren im Text. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1931.

Die kleine Monographie, deren Umfang durch den Rahmen, in dem sie erscheint, einigermassen vorgeschrieben ist, bespricht in äusserst knapper Form die wichtigsten Möglichkeiten, auf Grund optischer Beobachtungen Aufschluss über die Polarisierbarkeit und den Dipolcharakter von Molekülen zu erhalten. Auf einen ganz kurz gehaltenen Einleitungsparagraphen, der unter Hinweis auf sonstige Lite-

ratur einen Überblick über die auf Molekularrefraktion und Molekularpolarisation bezüglichen Fragen gibt, folgen wesentlich theoretisch gehaltene Abschnitte über die Depolarisation des gestreuten Lichtes und den elektrooptischen KERR-Effekt, wobei auf die LANGEVIN-BORN-GANSsche Theorie am meisten eingegangen wird; aber auch hier sind (offenbar aus der Not eine Tugend machend) die Ableitungen so knapp, dass der nicht schon vorher mit dem Gegenstand vertraute Leser sich wohl wesentlich mit der kurzen qualitativen Darstellung am Anfang und den am Ende herauskommenden Gleichungen begnügen wird. Den Hauptteil des Heftes, gerade die Hälfte des Gesamtinhalts, bildet der 4. Abschnitt über die Zusammenhänge zwischen Depolarisation, KERR-Effekt und Molekülstruktur, soweit sie sich experimentell prüfen lassen, wobei auf die Flüssigkeiten nur wenige Seiten, der Rest auf die Gase entfällt, die allein einen quantitativen Vergleich mit der Theorie zulassen. Auch hier gewinnt man den Eindruck, dass das wirklich brauchbare experimentelle Material noch nicht allzu reichlich ist, und ein Hauptvorzug der Darstellung liegt sicher in den vielerlei Hinweisen auf die Untersuchungen, deren Durchführung zunächst zu wünschen wäre. Den Beschluss macht ein Abschnitt über den KERR-Effekt optisch-aktiver Moleküle und eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten KERR-Konstanten von Gasen und Flüssigkeiten. Die Monographie wird jedem, der auf dem Gebiet zu arbeiten beabsichtigt, nützliche Aufschlüsse und Anregungen übermitteln. *Peter Pringsheim.*

Ernst Abbe, Rede zum Gedächtnis seines 25. Todestages am 14. Januar 1930. Gehalten im Auftrag des Akademischen Senats der Landesuniversität Jena in der Aula von GOTTLOB LINCK. (Jenaer Akademische Reden, Heft 10.) 20 Seiten. Gustav Fischer, Jena 1930. Preis brosch.. M. 1.60.

Der Festredner geht hauptsächlich auf den Werdegang ABBEs und auf die CARL ZEISS-Stiftung ein. *v. Simson.*

Zur Geschichte der Zeiss'schen Werkstätte bis zum Tode Ernst Abbes, von MORITZ V. ROHR. (Sonderabdruck aus den Forschungen zur Geschichte der Optik, Bd. I.) VII + 120 Seiten. Selbstverlag, Jena 1930.

Die Geschichte der Zeiss'schen Werkstätten ist nicht nur für den Optiker und den Benutzer optischer Instrumente geschrieben, so dass die Lektüre des vorliegenden, vom Verfasser aus den verschiedensten und auch aus den verborgensten Quellen zusammengestellten Buches rein menschlich und kulturgeschichtlich von grossem Interesse ist. Die Vielgestaltigkeit der Themen: Wissenschaftliche Optik und technische Probleme, Kaufmännisches und Sozialpolitisches spiegelt die Vielseitigkeit der Hauptperson von ERNST ABBE wider, dessen Wirken naturgemäss den grössten Raum der Darstellung einnimmt, neben dem aber auch der Begründer und die Mitarbeiter zu ihrem Recht kommen. Reicher Bildschmuck und handschriftliche Wiedergaben unterstützen die Lebendigkeit des Berichts, abgedruckte Kataloge vertiefen ihn. *v. Simson.*

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, von NERNST-SCHOENFLIES. XIV + 478 Seiten. R. Oldenburg, München und Berlin 1931. Preis geh. M. 18.—, geb. M. 20.—.

Wieder ist eine neue Auflage des altbekannten und bewährten Buches zu verzeichnen. Zum ersten Male geht es nach dem Tode von SCHOENFLIES hinaus, des Mathematikers mit dem grossen Verständnis für die Fragestellungen und mathematischen Bedürfnisse der Naturwissenschaften. So ist in der neuen Auflage nicht viel geändert worden, das Vorwort erwähnt gelegentliche Kürzungen und einzelne Zusätze, insbesondere im Kapitel über Differentialgleichungen. In dieser Vorrede wird wiederum betont, dass das Buch nicht für den Mathematiker, kaum für den Physiker und Astronomen, dagegen für den Chemiker und sonstige Naturwissenschaftler bestimmt sei. Der Leser, an den es sich vornehmlich wendet, ist gerade der Kreis, der sich um diese Zeitschrift schart; so soll es uns nicht kümmern, dass die übrigen Naturwissenschaften in ihren Methoden und in der Auswahl der Beispiele etwas stiefmütterlich bedacht werden. Dagegen kommen in den letzten Jahren in Naturwissenschaft und Technik immer stärker graphische Methoden zur Verwendung, deren Skizzierung zur Vervollständigung des 10. und 11. Kapitels beitragen würde. Unter den Beispielen fiel Referenten besonders bei der Behandlung des NERNSTschen Wärmesatzes auf, wie ungleich einleuchtender eine graphische Darstellung der spezifischen Wärmen mit daran anschliessenden graphischen Auswertungsverfahren für Entropie oder freie Energie doch ist, als die hier im Anschluss an die Originalliteratur benutzte Darstellung vermittels einer physikalisch nichtssagenden Potenzreihe.

Auch der neuen Chemikergeneration wird das Buch ein zuverlässiger Führer in das Dornengestrüpp der heute so notwendigen Anwendung der höheren Mathematik sein. *v. Simson.*

Ausführung quantitativer Analysen, von HEINRICH und WILHELM BILTZ. XVI + 402 Seiten mit 49 Figuren im Text. S. Hirzel, Leipzig 1930. Preis geb. M. 20.—.

Das Buch knüpft an die bekannten und weitverbreiteten Bücher der beiden Verfasser an, die sich auf die „Einführung in die unorganische Chemie" und die Ausbildung in der qualitativen Analyse und der präparativen anorganischen Chemie beziehen, und bildet somit den Abschluss eines gross angelegten Programms für die Förderung der Laboratoriumspraxis in der anorganischen Chemie.

Das Buch lässt auf jeder Seite erkennen, dass es von Meisterhand geschrieben ist. Es wendet sich an einen Kreis von Lesern, die sich wirklich eingehend mit analytischer Chemie beschäftigen wollen. Es wird bei der Behandlung des Stoffes in ganz klarer Weise Nachdruck auf die experimentelle Seite der Unterweisung gelegt. Der Theorie ist eine bescheidenere Rolle eingeräumt. Dennoch werden die wichtigsten theoretischen Fragen wenigstens in dem Umfange behandelt, dass der Leser angeregt wird, diese Seite nicht ausser Betracht zu lassen.

Die Verfasser haben es für lehrreicher und interessanter gehalten, die Einteilung nach den zu analysierenden Stoffarten unter stärkster Betonung wissenschaftlicher und technischer Wirklichkeit in den Vordergrund zu stellen. Von diesem Gesichtspunkt ist nur in den beiden ersten Kapiteln, in denen Einzel-

bestimmungen und massanalytische Übungen behandelt werden, aus pädagogischen Gründen abgewichen worden.

Über den Inhalt mögen die folgenden Angaben Aufschluss geben: Einleitung (Geräte, Handgriffe, Reagenzien und Analysenproben, Allgemeine Bemerkungen); Kap. I: Gewichtsanalytische Einzelbestimmungen; Kap. II: Massanalytische Bestimmungen; Kap. III: Carbonatische und sulfatische Mineralien und Präparate; Kap. IV: Kaliumrohsalze, Stickstoffverbindungen, Phosphate (Düngemittel); Kap. V: Oxyde; Kap. VI: Legierungen; Kap. VII: Hüttenmännische Analyse von Eisensorten, Steinkohle und Koks; Kap. VIII: Sulfidische Erze und Hüttenprodukte; Kap. IX: Arsen-, Antimon- und Zinn-führende Erze und Hüttenprodukte; Kap. X: Silicatanalyse.

Besondere Beachtung verdient die 48 Seiten umfassende Einleitung, in der viele für die Schulung des Chemikers wichtige Fragen eine auf reicher Erfahrung beruhende Behandlung finden, und zwar zum Teil auch unter Berücksichtigung organisatorischer Gesichtspunkte.

In bezug auf Einzelheiten wird man nicht mit allem einverstanden sein. So ist die Einstellung zur „Schulanalyse" (S. 43) entschieden nicht vorurteilsfrei. Und der Ansicht, dass „eine Dosierung einer gewünschten Substanzmenge auf der Analysenwaage dadurch, dass man etwa mit einem Spatel auf eine austarierte Unterlage so viel Substanz bringt, bis Gleichgewicht herrscht, dem Ungeübten durchaus zu widerraten" (S. 13) sei, kann der Referent auch nicht beipflichten. Er ist im Gegenteil der Meinung, dass jeder Chemiker eine derartige Wägung in kurzer Zeit mit voller Sicherheit muss ausführen können, und dass er sich die dazu erforderliche Übung im „Praktikum" zu eigen machen muss. Die theoretischen Abschnitte weisen an manchen Stellen Unebenheiten auf, die vielleicht ihre Begründung in der Kürze der Fassung finden, die von den Verfassern gewählt worden sein dürfte, um die Bedeutung der experimentellen Seite bei der Behandlung des Themas nicht zurücktreten zu lassen.

Neben anderen Herren wird besonders Herr W. Geilmann, Hannover, als Mitarbeiter an dem ausgezeichneten Werke genannt. *W. Böttger.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von P. A. Thiessen und R. Spychalski

„Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen"

Z. physikal. Ch. (A) **156**, 435. 1931 ist folgendes zu berichtigen:

Versehentlich wurden die Fig. 9 und 11 vertauscht. Das Diagramm Fig. 9 bezieht sich demnach auf *Na*-Undecylat (C_{11}) und das Diagramm Fig. 11 auf *Na*-Nonylat (C_9).

Autorenregister von Band 157.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.